Über die Bildung von Ketonen durch spontane Salzsäureabspaltung aus Arylfettsäurechloriden.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen : : : Vorgelegt von

Walther Eberlein
aus Mühlhausen i. Thüringen.

ACAD
LUGD. BAT
BIBL.

Göttingen 1914.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von Mai 1912 bis Januar 1914 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Borsche ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Borsche danke ich herzlichst für die liebenswürdige Unterstützung bei der Arbeit. — Auch Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach spreche ich meinen besten Dank aus für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Theoretischer Teil.

I. Tetrahydropiperinsäurechlorid und δ-Phenylvaleriansäurechlorid 3

A. Verhalten des Chlorides der Tetrahydropiperinsäure bei der Destillation im Vakuum. Versuche mit Methylendioxybenzosuberenon 3

B. Das Verhalten des δ-Phenylvaleriansäurechlorids bei der Vakuumdestillation 17

II. γ-Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorid und γ-Phenylbuttersäurechlorid 18

A. Verhalten des γ-Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorids bei der Vakuumdestillation; Methylendioxy-benzohexenon; Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure 18

B. γ-Phenylbuttersäurechlorid 23

III. Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid und Dihydrozimtsäurechlorid 24

A. Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid 24

B. Dihydrozimtsäurechlorid 27

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse 28

Experimentelles.

A. Tetrahydropiperinsäure, Tetrahydropiperinsäurechlorid; Darstellung von Methylendioxy-benzosuberenon 45

Darstellung der Tetrahydropiperinsäure 45

Chlorierung der Tetrahydropiperinsäure 45

Seite

Darstellung von Methylendioxy-benzosuberenon aus Tetrahydropiperinsäurechlorid nach Friedel-Crafts . . 47
Darstellung des Methylendioxy-benzosuberenons durch Destillation des Tetrahydropiperinsäurechlorids im Vakuum 50
Versuch, das Tetrahydropiperinsäurechlorid vom Chlorierungsgemisch direkt abzudestillieren 54
Entsteht aus dem Chlorid der Tetrahydropiperinsäure schon auf dem Wasserbade Keton? 55
Destillation der Tetrahydropiperinsäure im Vakuum . . 55
Tetrahydropiperinsäure und Thionylchlorid 56
Tetrahydropiperinsaures Natrium und Thionylchlorid . 57
Darstellung des Methylendioxy-benzosuberenons aus Tetrahydropiperinsäure durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorpentoxyd 58

B. Versuche mit Methylendioxy-benzosuberenon 59

a) Kondensationsversuche 59

Benzal-methylendioxy-benzosuberenon 59
Piperonal-methylendioxy-benzosuberenon 60
Anisal-methylendioxy-benzosuberenon 61
Oxoniumsalz 61

b) Reduktionsversuche mit Methylendioxy-benzosuberenon 62

Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung . . . 62
Reduktion mit Natrium in ätherisch-wässeriger Lösung 63
Versuch, vom Semikarbazon des Methylendioxy-benzosuberenons zum Methylendioxy-benzosuberen zu gelangen . 64

c) Oxydationsversuche mit Methylendioxy-benzosuberenon 66

Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässerig-alkalischer Lösung 66
Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Leuchs in Acetonlösung 68
Oxydation mit Chromtrioxyd 69
Oxydation mit Salpetersäure 70

Seite

C. Versuche mit Tetrahydropiperinsäure 71
Versuch zur Darstellung des n-Butylbrenzkatechinmethylenäthers aus dem Natriumsalz der Tetrahydropiperinsäure 71
Versuch, Methylendioxy-phenyl-n-butylamin darzustellen 72
Versuche zur Verseifung der Methylenäthergruppe der Tetrahydropiperinsäure 73
a) Durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr . . 73
b) Durch Erhitzen mit Natriumäthylat im Bombenrohr 74

D. δ-Phenylvaleriansäurechlorid; Benzosuberenon 76
Destillation des δ-Phenylvaleriansäurechlorids im Vakuum 76
Destillation des δ-Phenylvaleriansäurechlorids mit Phosphorpentoxyd im Vakuum 77
Darstellung von Benzosuberenon aus δ-Phenylvaleriansäure durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd 78

E. Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure; γ-Piperonylbuttersäure; Methylendioxy-benzohexenon 79
Darstellung der Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure . . 79
Reduktion der Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure nach Paal 81
Chlorierung der γ-Piperonylbuttersäure 82
Darstellung von Methylendioxy-benzohexenon durch Destillation des γ-Piperonylbuttersäurechlorids im Vakuum 82
Bildung von Methylendioxy-benzohexenon aus γ-Piperonylbuttersäurechlorid auf dem Wasserbade 84
Versuch, Methylendioxy-benzohexenon mit Benzaldehyd zu kondensieren 86
Versuch, durch Destillation der Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure das Methylendioxy-α-naphtol zu erhalten 87

F. γ-Phenylbuttersäurechlorid 89
Reduktion der Phenyl-isocrotonsäure nach Paal . . . 89
Chlorierung der γ-Phenylbuttersäure; Destillation des γ-Phenylbuttersäurechlorids im Vakuum 89
Darstellung von γ-Phenylbuttersäureamid 90

G. Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid; Methylendioxy-α-hydrindon; Amid und Anilid der β-Piperonylpropionsäure 91
Reduktion der β-Piperonyl-acrylsäure nach Paal . . . 91

Seite

Chlorierung der β-Piperonyl-propionsäure; Destillation des β-Piperonyl-propionsäurechlorids im Vakuum; Bildung von Methylendioxy-α-hydrindon 92

Entsteht aus dem Chlorid der β-Piperonylpropionsäure schon auf dem Wasserbade Keton? 94

Destillation der β-Piperonylpropionsäure im Vakuum . . 94

Darstellung von Amid und Anilid der β-Piperonylpropionsäure 95

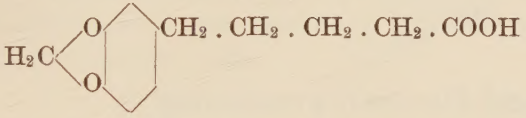
H. Dihydrozimtsäure 96

Reduktion der Zimtsäure nach Paal 96

Chlorierung der Dihydrozimtsäure; Destillation des Dihydrozimtsäurechlorids im Vakuum 97

Einleitung.

Vor längerer Zeit[1]) hat Borsche ein bequemes Verfahren zur Darstellung der bis dahin schwer zugänglichen Tetrahydropiperinsäure



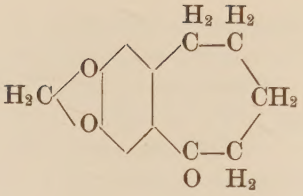
veröffentlicht und gleichzeitig angekündigt, daß er hoffe, über einige Abwandlungsprodukte dieser Säure noch näheres berichten zu können.

Mit der Bearbeitung dieses Gebietes wurde ich nun von Herrn Prof. Dr. Borsche betraut.

Ich stellte mir größere Mengen der Tetrahydropiperinsäure her und studierte ihr Verhalten. Borsche hatte schon gefunden, daß sich das Chlorid der Tetrahydropiperinsäure bei der Destillation im Vakuum zersetzt, in welcher Weise, hatte er nicht untersucht. Ich fand nun das überraschende Resultat, daß das Säurechlorid bei der Vakuumdestillation Salzsäure abspaltet und in ein Keton, das von Borsche schon auf andere Weise[2]) dargestellte Methylendioxybenzosuberenon

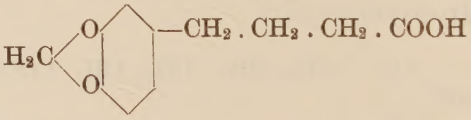
---

1) B. 44, S. 2942ff. (1911). 2) B. 44, S. 2945 (1911).

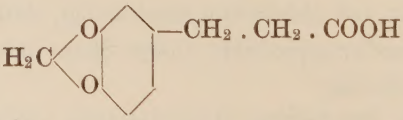


übergeht.

Diese Reaktion schien mir so interessant, daß ich, von dem Studium der Tetrahydropiperinsäure abgehend, in erster Linie das Verhalten der Chloride der Tetrahydropiperinsäure und ihrer beiden nächst niederen Homologen, der γ-Piperonyl-buttersäure



und der β-Piperonyl-propionsäure



einerseits, sowie der entsprechenden, im Benzolkern nicht substituierten Säuren andererseits einer eingehenden Untersuchung unterwarf.

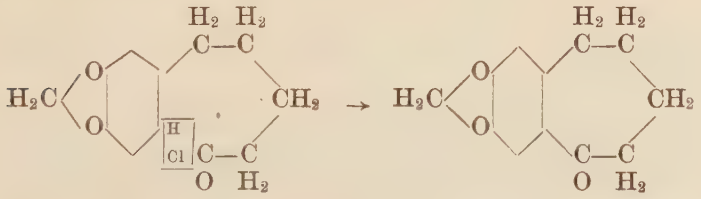
Im Folgenden schildere ich zunächst den Gang meiner Untersuchungen (I—III) und knüpfe daran eine kritische Betrachtung der Ergebnisse (IV).

Theoretischer Teil.

I. Tetrahydropiperinsäurechlorid und δ-Phenyl-valeriansäurechlorid.

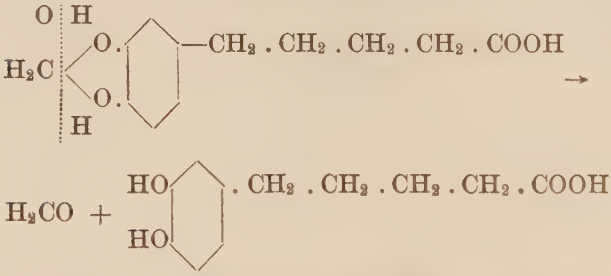
A. Verhalten des Chlorides der Tetrahydropiperinsäure bei der Destillation im Vakuum. — Versuche mit Methylendioxy-benzosuberenon.

Wie ich schon erwähnte, nahm meine Untersuchung ihren Ausgang vom Tetrahydropiperinsäurechlorid, das mir als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Methylendioxy-benzosuberenon dienen sollte:



Stellt man aus Tetrahydropiperinsäure und Phosphortrichlorid das Säurechlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade dar, so verbindet sich fast die Hälfte der angewandten Tetrahydropiperinsäure mit der bei der Reaktion entstehenden phosphorigen Säure zu einer Verbindung, aus der man das organische Säurechlorid, bezw. die organische Säure, durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Äther oder Schwefelkohlenstoff, nicht wieder isolieren kann. Daher erhält man aus einer gegebenen Menge Tetrahydropiperinsäure nur 50 % der theoretischen Ausbeute an Säurechlorid. Bei der Umsetzung mit Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts zur Darstellung von Methylendioxy-benzo-

suberenon gehen von diesen 50 % noch etwa 25 % verloren. Ein Teil davon ist in einer bei der Zerlegung der Anlagerungsverbindung aus Aluminiumchlorid + Tetrahydropiperinsäurechlorid entstehenden schleimigen Masse enthalten; er verrät seine Anwesenheit durch einen beim Trocknen des schmierigen Produktes auftretenden Geruch nach Formaldehyd, was darauf hindeutet, daß die Methylenäthergruppe der Tetrahydropiperinsäure z. T. aufgespalten worden ist.

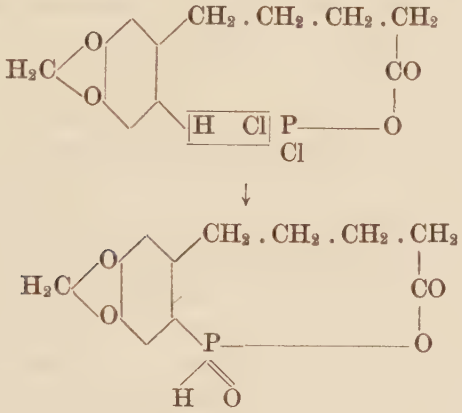


Einen kleinen Teil der angewandten Tetrahydropiperinsäure gewinnt man wieder.

Das eigentümliche Verhalten der Tetrahydropiperinsäure beim Chlorieren mit Phosphortrichlorid veranlaßte mich, Entstehung und Eigenschaften des Tetrahydropiperinsäurechlorids näher zu untersuchen.

Ich stellte das Säurechlorid aus der Tetrahydropiperinsäure durch Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid auf dem schwach siedenden Wasserbade her. Das entstandene Säurechlorid trennte ich dann von der Phosphorverbindung durch wiederholtes Ausziehen mit trockenem Äther. Dabei blieben stets durchschnittlich nicht ganz 50 % (bei stärkerem Erhitzen noch mehr) der angewandten Tetrahydropiperinsäure im Kolben in Verbindung mit der phosphorigen Säure zurück. Vermutlich liegt hier ein kompliziertes Anhydrid aus der phosphorigen Säure und der Tetrahydropiperinsäure vor. Die Verbindung

wird durch Natronlauge erst beim Erwärmen gelöst, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt nicht Tetrahydropiperinsäure aus, sondern ein Produkt, das wegen seiner wenig einladenden Eigenschaften nicht weiter untersucht wurde. Für das Anhydrid wäre etwa folgende Formel denkbar:



Die Zersetzung des Tetrahydropiperinsäurechlorids bei der Destillation im Vakuum hatte Borsche, wie erwähnt, schon beobachtet. Die Destillation spielt sich folgendermaßen ab:

Das gelbe, zähflüssige Säurechlorid schäumt bei gelindem Erhitzen im Vakuum lebhaft auf, es entweicht in Strömen Salzsäure. Bei steigender Temperatur färbt sich der Kolbeninhalt immer dunkler, bis er schließlich tiefbraun ist. Die entweichende Salzsäure reißt etwas Säurechlorid mit, das sich als Beschlag im Ableitungsrohr des Kolbens ansetzt und allmählich durch Wasseraufnahme in feste Tetrahydropiperinsäure übergeht. Ist die Salzsäureabspaltung beendet, so destilliert ein zähes gelbes Öl über, das sich bei der Untersuchung als Methylendioxy-benzosuberenon erweist. Ganz gegen Ende der Destillation geht etwas Tetrahydropiperinsäure über, die bald zu Kristallen erstarrt.

Im Kolben bleibt als Rückstand ein dunkles Harz, das bei weiterem Erhitzen verkohlt. — Nach beendeter Destillation riecht der Kolbeninhalt intensiv nach Formaldehyd, der auch hier durch Verseifung der Methylenäthergruppe entstanden sein muß[1]). Das Methylendioxybenzosuberenon kann man von der beigemengten Tetrahydropiperinsäure leicht trennen; man braucht das gesamte Destillat nur in Alkohol zu lösen und eine wässerige Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zuzusetzen. Das Semikarbazon des Methylendioxy-benzosuberenons scheidet sich dann schon ziemlich rein ab, zur völligen Reinigung kann man es noch einmal aus Alkohol umkristallisieren.

Durch Zerlegen des Semikarbazons mit verdünnter Schwefelsäure erhält man völlig reines Keton.

Die Ausbeute an Methylendioxy-benzosuberenon bei diesem Verfahren ist nicht schlechter als die, die man nach Friedel-Crafts erhält. Sie schwankte etwas bei verschiedenen Versuchen und betrug etwa 25 % (Keton berechnet aus dem gewogenen Semikarbazon). Daher habe ich mir das Methylendioxy-benzosuberenon immer nur durch Destillation des Säurechlorids dargestellt, denn das Verfahren ist viel einfacher und erfordert viel weniger Zeit als die Umsetzung mit Aluminiumchlorid.

Ich habe versucht, die Darstellungsweise des Methylendioxy-benzosuberenons dadurch zu vereinfachen, daß ich das gebildete Säurechlorid nicht durch Aufnehmen mit trockenem Äther von dem Rückstand an phosphoriger Säure trennte, sondern das Gemisch einfach im Vakuum überdestillierte. Dabei verharzte aber fast alles, und es ging nur etwas verschmiertes, unreines Produkt über.

Wie weiter unten[2]) näher ausgeführt ist, wirken Phosphor-

1) S. oben S. 4. 2) S. S. 29, 30.

verbindungen manchmal Salzsäure-abspaltend. Es war auch bei der eben erwähnten Reaktion nicht ausgeschlossen, daß die Salzsäureabspaltung durch den katalytischen Einfluß irgend einer Phosphorverbindung bewirkt wurde. Deshalb untersuchte ich, nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daß sich Tetrahydropiperinsäure selbst ohne Zersetzung im Vakuum destillieren läßt, das Verhalten des mittels Thionylchlorid dargestellten Tetrahydropiperinsäurechlorids.

Zu diesem Zwecke behandelte ich Tetrahydropiperinsäure nach H. Meyer[1]) mit Thionylchlorid. Als ich das Reaktionsprodukt im Vakuum überzudestillieren versuchte, zersetzte es sich fast ganz; es ging nur ganz wenig Destillat über, das bald fest wurde. Keton konnte ich in diesem Produkt, das vermutlich stark verunreinigte Tetrahydropiperinsäure war, nicht nachweisen.

Um zu ermitteln, ob bei der Behandlung der Tetrahydropiperinsäure mit Thionylchlorid überhaupt Tetrahydropiperinsäurechlorid entsteht, oder ob schon bei der Chlorierung Zersetzung eintritt, setzte ich nochmals Tetrahydropiperinsäure mit Thionylchlorid um und nahm das Reaktionsprodukt in der Kälte mit trockenem Äther auf, soweit es sich in diesem Lösungsmittel löste. In die Lösung leitete ich trockenes Ammoniakgas ein, um das Chlorid in das Säureamid überzuführen. Borsche hatte aus dem mit Phosphortrichlorid dargestellten Tetrahydropiperinsäurechlorid das Säureamid ohne Schwierigkeiten erhalten[2]). Ich erhielt aus meiner ätherischen Lösung aber nichts als Schmieren. Somit ist bewiesen, daß schon beim Behandeln der Tetrahydropiperinsäure mit Thionylchlorid weitgehende Zersetzung eintritt.

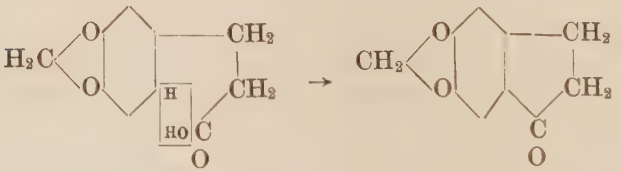
Endlich versuchte ich noch nach dem kürzlich von

1) M. 22, S. 109, 415, 777 (1901). 2) B. 44, S. 2945 (1911).

Kopetschni und Karczag[1]) für die Darstellung von Salicylsäurechlorid angegebenen Verfahren von dem Natriumsalz der Tetrahydropiperinsäure durch Umsetzung mit Thionylchlorid zum Tetrahydropiperinsäurechlorid zu gelangen. Ich nahm das Reaktionsprodukt mit trockenem Äther auf, destillierte das Lösungsmittel ab und versuchte den Rückstand im Vakuum überzudestillieren. Wieder zersetzte sich die Hauptmenge im Kolben, und wieder erhielt ich nur wenig Destillat, diesmal ein zähes, gelbes Öl. Aber ich konnte einwandfrei feststellen, daß dieses Öl in der Hauptsache Methylendioxybenzosuberenon war.

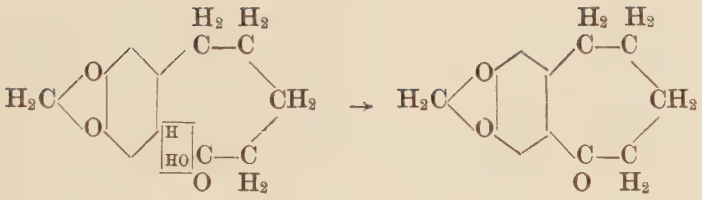
Also verhält sich das mit Thionylchlorid dargestellte Tetrahydropiperinsäurechlorid, wenn es überhaupt entsteht, genau wie das mittels Phosphortrichlorid gewonnene: es spaltet bei der Destillation im Vakuum auch Salzsäure ab und geht in das Methylendioxy-benzosuberenon über.

Perkin und Robinson[2] haben aus der β-Methylendioxyphenyl-propionsäure durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd in Benzollösung das Methylendioxy-α-hydrindon dargestellt:



Es schien mir nicht uninteressant, festzustellen, ob sich auf analoge Weise aus der Tetrahydropiperinsäure das Methylendioxy-benzosuberenon erhalten ließe:

1) B. 47, S. 236 (1914). 2) Soc. 91, S. 1084 (1907).

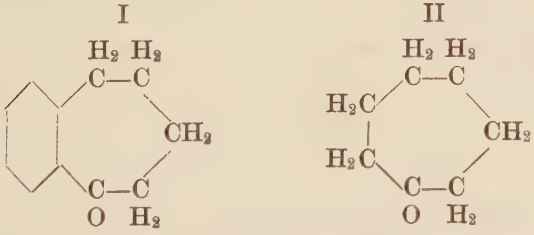


Dies war in der Tat der Fall.

Eine theoretische Erörterung über die verschiedenen Synthesen von Methylendioxy-benzosuberenon und über die Faktoren, die die Unbeständigkeit des Tetrahydropiperinsäurechlorids und die Leichtigkeit seines Übergangs in das Ringketon bedingen, möchte ich mir für eine spätere Stelle aufsparen. Hier will ich noch über einige Versuche berichten, die ich mit dem Methylendioxy-benzosuberenon anstellte.

Das Methylendioxy-benzosuberenon ist im Gegensatz zu den beiden nächst niederen Homologen eine zähe Flüssigkeit, die bei der Vakuumdestillation zunächst farblos übergeht, sich aber bald gelb färbt.

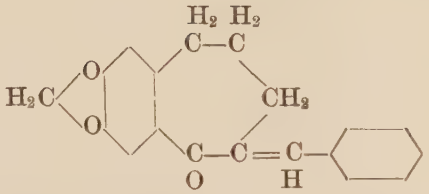
Borsche hat festgestellt [1]), daß sich Benzosuberenon (I) im Gegensatz zum Suberon (II) sehr leicht mit aromatischen Aldehyden kondensiert.

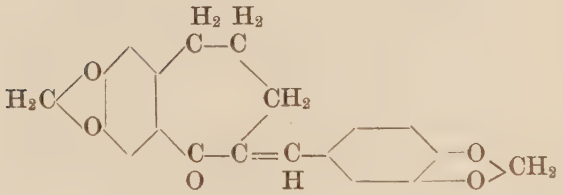


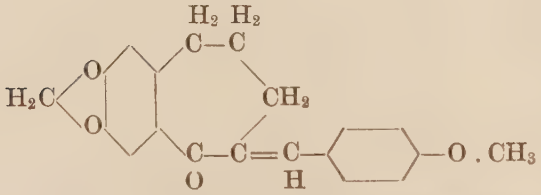
Ich fand, daß sich das Methylendioxy-benzosuberenon dem Benzosuberenon ganz analog verhält. Benzal- (III), Piperonal- (IV) und Anisal-methylendioxy-benzosubere-

1) A. 393, S. 31 (1911).

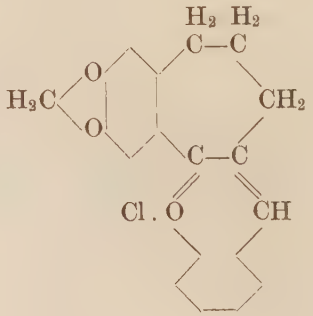
non (V) konnten ohne Schwierigkeiten erhalten werden.

III 

IV 

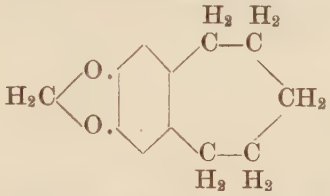
V 

Weiter stellte ich durch Kondensation von Methylendioxybenzosuberenon und Salicylaldehyd, mit Salzsäure als Kondensationsmittel, das cyklische Oxoniumsalz folgender Konstitution

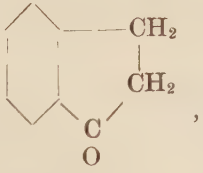
VI 

dar, das ich als $FeCl_3$-Doppelverbindung zur Analyse brachte.

Es schien mir nicht ohne Interesse, den Stammkohlenwasserstoff des Methylendioxy-benzosuberenons, das Methylendioxy-benzosuberen



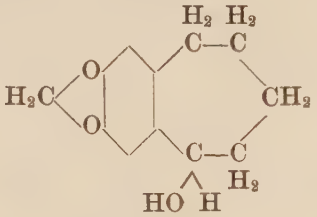
darzustellen. Zu diesem Zwecke wollte ich das Methylendioxybenzosuberenon zum entsprechenden Alkohol reduzieren, dann Wasser abspalten und an den entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoff nach Paal Wasserstoff anlagern. Ich mußte aber die Erfahrung machen, daß das Methylendioxybenzosuberenon sehr schwer zu reduzieren ist. Das Methylendioxy-benzosuberenon scheint sich in dieser Beziehung ebenso zu verhalten wie das α-Hydrindon



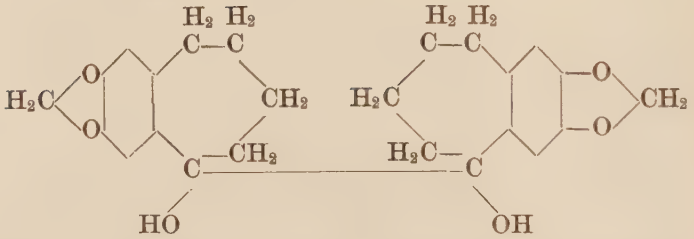
das Wislicenus und König[1]) auch nicht zum Alkohol reduzieren konnten. König und Wislicenus erhielten aus dem α-Hydrindon beim Behandeln mit metallischem Natrium in ätherisch-wässeriger Lösung ein kristallinisches Produkt, das sie als Pinakon ansprachen. Ich erhielt auch, als ich das Methylendioxy-benzosuberenon in ätherisch-wässeriger Lösung mit Natrium bei Wasserbadtemperatur behandelte, ein

1) A. 275, S. 349 (1893).

kristallisiertes Reduktionsprodukt. Der geringen Menge wegen konnte ich aber nicht entscheiden, ob darin das Methylendioxybenzosuberenol



oder das Pinakon



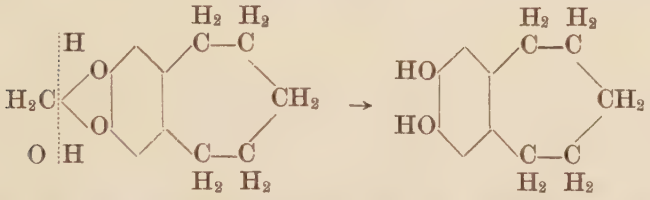
vorlag.

Nach diesen Erfahrungen mußte ich mein Vorhaben, über den Alkohol zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, aufgeben.

Ich versuchte nun, nach dem Verfahren von Wolff[1]), das neuerdings öfter mit Erfolg angewandt wurde, vom Semikarbazon des Methylendioxy-benzosuberenons zum Methylendioxy-benzosuberen zu gelangen. Wolff hat gefunden, daß Hydrazone und Semikarbazone von Aldehyden und Ketonen beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Bombenrohr in die den Aldehyden bezw. Ketonen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe übergehen. Z. B. erhielt Wolff aus Benzophenonhydrazon Diphenylmethan, aus Anisaldehydsemikarbazon p-Kresolmethyläther u. s. w.

1) A. 394, S. 86 ff. (1912).

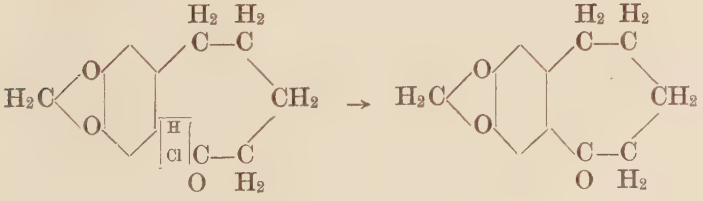
Als ich das Semikarbarzon des Methylendioxy-benzosuberenons mit Natriumäthylat erhitzte, schien die Reaktion in der erwarteten Weise verlaufen zu sein. Der entstandene Körper war aber nicht rein, die Analyse wies vielmehr darauf hin, daß durch das Erhitzen mit Natriumäthylat die Methylenäthergruppe teilweise aufgespalten war, sodaß sich ein Brenzkatechinderivat gebildet hatte:



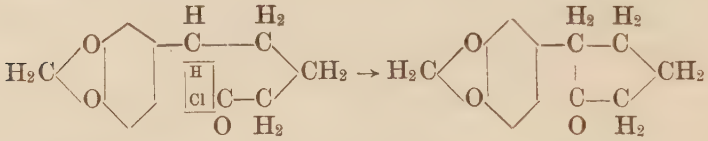
Ein Teil des Reaktionsproduktes verhielt sich wie ein Brenzkatechinderivat: es war in Alkali löslich, die alkalische Lösung färbte sich an der Luft bald braun.

Die Aufspaltung der Methylenäthergruppe beim Erhitzen mit Natriumäthylat ist überraschend. Ich untersuchte daher zur Nachprüfung, ob sich die Methylendioxygruppe der Tetrahydropiperinsäure in derselben Weise aufspalten ließ. Die Analyse wies auch hier darauf hin, daß tatsächlich Aufspaltung stattgefunden hatte. Aus Mangel an Zeit konnte ich diese Versuche leider nicht weiter verfolgen.

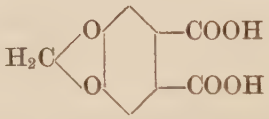
Ich habe oben ohne weiteres angenommen, daß die Salzsäureabspaltung beim Tetrahydropiperinsäurechlorid nach dem Benzolkern hin erfolgt, sodaß also ein Siebenring entsteht:



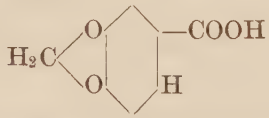
Es wäre aber auch möglich, daß die Salzsäureabspaltung nach dem zum Phenylrest in α-Stellung stehenden C-Atome der Seitenkette erfolgt. In diesem Falle müßte sich ein Pentanon, das α-Piperonylpentanon, bilden



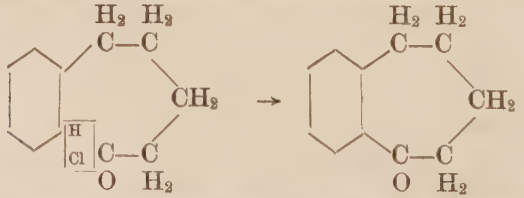
Ein Beweis für meine Formulierung des Ketons als Suberenonderivat läßt sich am einfachsten durch Oxydation des Ketons erbringen. Ist die erste Formel richtig, so muß bei der Oxydation ein Phtalsäurederivat, die Hydrastsäure



entstehen, im anderen Falle aber Piperonylsäure



Daß beim Behandeln des δ-Phenylvaleriansäurechlorids mit Aluminiumchlorid tatsächlich Benzosuberenon



entsteht, haben Kipping und Hunter, die diesen Körper zuerst darstellten, durch Oxydation bewiesen [1]). Sie oxydierten

1) Soc. 79, S. 607 f. (1901).

das Benzosuberenon mit Salpetersäure, dabei entstanden aber außer Phtalsäure noch andere Produkte in nicht unbeträchtlicher Menge.

Da mein Methylendioxy-benzosuberenon wegen der Methylendioxygruppe empfindlicher als das Benzosuberenon gegen Reagentien ist, und Nebenprodukte noch leichter entstehen können, so hielt ich es für ratsam auszuprobieren, wie sich das Methylendioxy-benzosuberenon anderen Oxydationsmitteln gegenüber verhält.

Zunächst oxydierte ich mit Kaliumpermanganat in wässeriger alkalischer Lösung, dann nach Leuchs[1]) in Acetonlösung und schließlich mit CrO_3 in Eisessig. Aber eine geeignete Methode zur Oxydation fand ich nicht. Soweit das Methylendioxy-benzosuberenon überhaupt angegriffen wurde, wurde es völlig zerstört. Bei der Oxydation mit Permanganat erhielt ich allerdings einmal ein kristallines Produkt. Es war aber so wenig, daß ich durch eine Schmelzpunktsbestimmung nur feststellen konnte, daß weder Hydrastsäure noch Piperonylsäure vorlag. Ein andermal erhielt ich als Oxydationsprodukt ganz wenig festes, braunes Pulver. Um zu sehen, ob Hydrastsäure vorhanden war, schmolz ich das Pulver mit überschüssigem Resorcin und etwas wasserfreiem Chlorzink im Reagenzrohr zusammen. War Hydrastsäure vorhanden, so mußte ein Fluoresceïnderivat entstehen. Die alkalisch-wässerige Lösung der Schmelze fluoresceïrte allerdings stark, aber ein exakter Beweis für das Vorhandensein von Hydrastsäure ist dies nicht, da die Anhydride der Bernstein-, Glutar- und ähnlicher Säuren mit Resorcin auch Körper liefern, die sich ähnlich wie Fluoresceïne verhalten. Glutarsäure aber konnte ja auch durch Aufspaltung des Pentanonringes entstanden sein.

---

1) B. 41, S. 1711 ff. (1908).

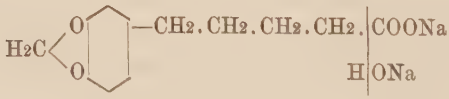
Endlich habe ich noch mit Salpetersäure zu oxydieren versucht. Ich erhielt hier zwar ein kristallisiertes Produkt, es enthielt aber Stickstoff und war anscheinend ein schwer trennbares Gemisch verschiedener Körper.

Nach diesen negativen Resultaten gab ich die Oxydationsversuche auf [1]).

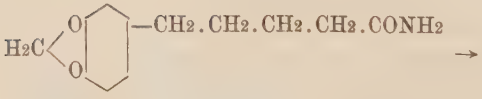
---

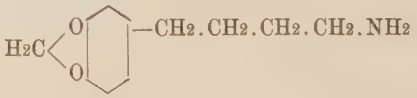
1) Daß die Körper von ähnlicher Konstitution wie das Methylendioxy-benzosuberenon überhaupt sehr empfindlich sind, zeigen auch einige kleine Versuche, die ich gelegentlich mit Tetrahydropiperinsäure anstellte. — Ich versuchte erstens, durch trockene Destillation des Na-Salzes der Tetrahydropiperinsäure mit Natronkalk im Vakuum den n-Butyl-brenzkatechin-methylenäther (I) darzustellen, dann wollte ich durch die Hofmannsche Reaktion aus dem Amid der Tetrahydropiperinsäure das Methylendioxy-phenyl-butylamin darstellen (II), und endlich suchte ich die Methylenäthergruppe der Tetrahydropiperinsäure aufzuspalten (III) durch Erhitzen der Säure mit verd. Salzsäure im Bombenrohr. Auf diese Weise haben Fittig und Remsen (A. 168, S. 97, 1873) ohne Schwierigkeiten aus Piperonal Protokatechualdehyd erhalten (IV). Aber alle diese Versuche verliefen erfolglos. Entweder erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert zurück, oder es entstanden ganz unreine verschmierte Produkte.

I.



II.



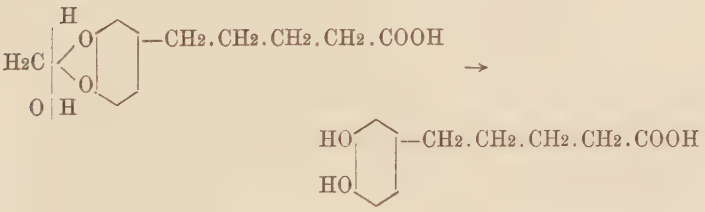


Ich muß mich begnügen mit der Ableitung der Formel für das Methylendioxy-benzosuberenon aus der Analogie mit dem Benzosuberenon, das, ebenso wie das Methylendioxy-benzosuberenon aus Tetrahydropiperinsäurechlorid, aus δ-Phenylvaleriansäurechlorid nach Friedel-Crafts erhalten werden kann.

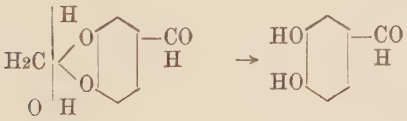
B. Das Verhalten des δ-Phenylvaleriansäurechlorids bei der Vakuumdestillation.

Ich untersuchte nun, ob sich das Chlorid der δ-Phenylvaleriansäure ebenso verhält wie das der Tetrahydropiperinsäure. Die δ-Phenylvaleriansäure behandelte ich mit Phosphortrichlorid, genau wie die Tetrahydropiperinsäure, und destillierte das entstandene Chlorid im Vakuum über. Dabei blieb etwas Rückstand im Kolben; was überging war nicht nur Chlorid, gegen Schluß der Destillation setzten sich Kristalle von δ-Phenylvaleriansäure im Ableitungsrohr des Kolbens ab. Keton war im Destillat nicht nachzuweisen. Als ich das übergegangene Chlorid noch-

III.



IV.



mals im Vakuum destillierte, ging es restlos ohne Zersetzung über.

Demnach bildet sich bei der Destillation von δ-Phenylvaleriansäurechlorid im Vakuum kein Benzosuberenon; reines δ-Phenylvaleriansäurechlorid ist unzersetzt destillierbar.

Wie neuerdings von verschiedenen Seiten[1]) gefunden wurde, kann P_2O_5 in der Hitze Salzsäure-abspaltend wirken, ähnlich wie $AlCl_3$. Ich destillierte etwas δ-Phenylvaleriansäurechlorid, mit P_2O_5 vermischt, im Vakuum. Dabei zersetzte sich anscheinend ein nicht unerheblicher Teil des Säurechlorids. Im Destillat war aber auch hier kein Keton nachzuweisen.

Dagegen gelingt es, aus der δ-Phenylvaleriansäure mit P_2O_5 in Benzollösung Wasser abzuspalten und zum Benzosuberenon zu gelangen, ebenso wie man von der Tetrahydropiperinsäure zum Methylendioxy-benzosuberenon kommt.

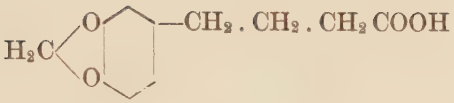
II. γ-Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorid und γ-Phenylbuttersäurechlorid.

A. Verhalten des γ-Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorids bei der Vakuumdestillation; Methylendioxy-benzohexenon; Methylendioxy-phenylisocrotonsäure.

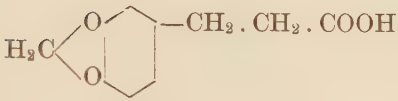
Nachdem ich das Verhalten des Tetrahydropiperinsäurechlorids studiert hatte, war es mein Ziel, zu untersuchen, ob sich Salzsäureabspaltung und Bildung cyklischer Ketone auch bei den beiden nächst niederen Homologen der Tetrahydropiperinsäure, bei der Methylendioxy-phenylbuttersäure (I) und der Methylendioxy-phenylpropionsäure (II) auf dieselbe Weise erreichen ließ.

1) Leuchs und Mitarbeiter B. 46, S. 2203 u. 2421 (1913), Lecher B. 46, S. 2664 (1913).

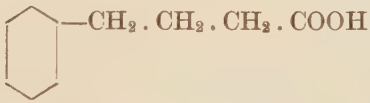
I



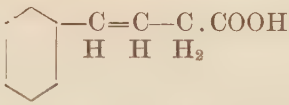
II



Die γ-Piperonylbuttersäure war noch nicht bekannt. Ich suchte sie auf dieselbe Weise darzustellen, wie Fittig und Jayne die γ-Phenylbuttersäure



dargestellt hatten. Die beiden Forscher hatten die Phenylbuttersäure durch Reduktion der Phenylisocrotonsäure

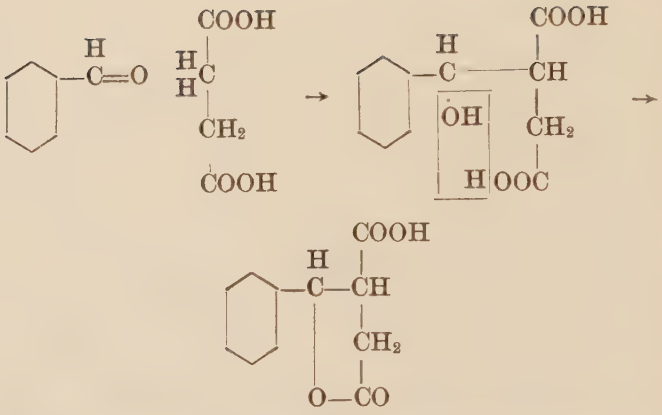


erhalten[1]). Zur Darstellung der Phenylisocrotonsäure hatten Fittig und Jayne Natriumsuccinat und Benzaldehyd, mit Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel, kondensiert[2]). Dabei entstand aber als Hauptprodukt eine Laktonsäure, die Phenylparakonsäure:

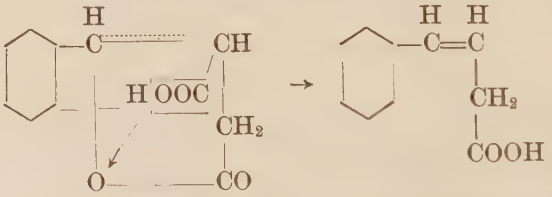
---

1) A. 216, S. 108 (1882).

2) A. 216, S. 100 (1882); verbesserte Methode: Fittig u. Leoni A. 256, S. 64 (1889).



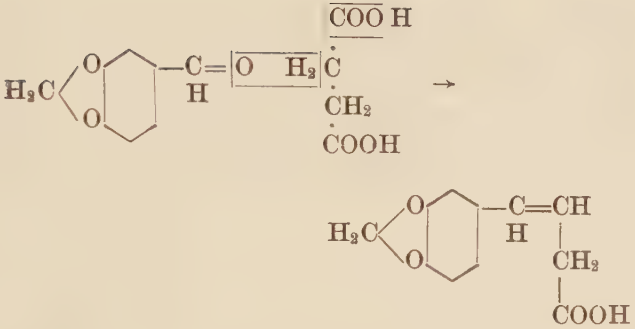
Bei der Destillation spaltete die Phenylparakonsäure dann CO_2 ab, der Laktonring wurde aufgespalten, und es entstand Phenylisocrotonsäure:



Die Ausbeute an Phenylisocrotonsäure ist aber sehr gering [1]).

Ich suchte nun nach demselben Verfahren die noch nicht bekannte Methylendioxy-phenylisocrotonsäure darzustellen, indem ich Piperonal mit Natriumsuccinat kondensierte und aus dem Kondensationsprodukt die Säure durch Ansäuren frei machte. Ich fand nun, daß in diesem Falle erfreulicherweise in überwiegender Menge keine Parakonsäure, sondern die gesuchte Methylendioxy-phenylisocrotonsäure entsteht:

1) Vgl. Kipping und Hill, Soc. 75, S. 146/47 (1899).



Parakonsäure konnte ich überhaupt nicht nachweisen. Die Ausbeute an Methylendioxy-phenylisocrotonsäure ist allerdings auch nicht glänzend, es sind durchschnittlich etwa 10 %, und die Darstellung größerer Mengen dieser Säure erfordert recht viel Zeit und Geduld.

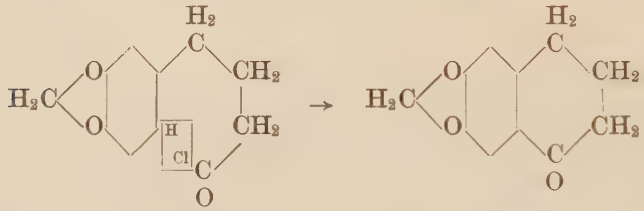
Wie schon erwähnt, haben Fittig und Jayne die Phenylisocrotonsäure mit Natriumamalgam zur Phenylbuttersäure reduziert. Ebenso später Kipping und Hill[1]) sowie Sudborough und Gittins[2]). Nach diesem Verfahren ist die Phenylisocrotonsäure jedoch nur schwierig zu reduzieren. Auch einige andere Darstellungsweisen der Phenylbuttersäure sind in der Literatur angegeben[3]). Aber für präparative Zwecke ist keine geeignet. Ich versuchte, meine Methylendioxy-phenylisocrotonsäure nach Paal durch Schütteln mit etwas kolloidalem Palladium in einer Wasserstoff-Atmosphäre zu reduzieren. Die Reduktion gelang glatt.

Aus der Methylendioxy-phenylbuttersäure stellte ich auf dieselbe Weise wie bei der Tetrahydropiperinsäure das Chlorid dar und destillierte es im Vakuum. Die Destillation verlief ähnlich wie die des Tetrahydropiperin-

1) Soc. 75, S. 146 (1899). 2) Soc. 95, S. 318 (1909).

3) z. B. A. 288, S. 204 (1895), B. 39, S. 2212 (1906). J. pr. Ch. (2) 80, S. 197 (1909).

säurechlorids. Nur waren Aufschäumen und Gasentwicklung diesmal weniger stürmisch als beim Tetrahydropiperinsäurechlorid. Nach beendetem Schäumen ging ein farbloses Öl über, das in der Vorlage bald erstarrte. Vorher war nichts bemerkenswertes übergegangen. Das Destillat erwies sich bei näherer Untersuchung als Methylendioxy-benzohexenon, die Reaktion war also genau so verlaufen wie beim Tetrahydropiperinsäurechlorid:



Im Destillierkolben blieb sehr wenig rotes Harz, die phosphorige Säure hatte wieder viel vom Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorid zurückgehalten.

Die Ausbeute an Keton beträgt auch hier etwa 25 %. Da Kipping und Hill[1]) bestenfalls 10 % Ausbeute erhielten bei der Darstellung von Benzohexenon aus γ-Phenylbuttersäurechlorid nach Friedel-Crafts, so ist die Ausbeute von 25 % Methylendioxy-benzohexenon nicht unbefriedigend.

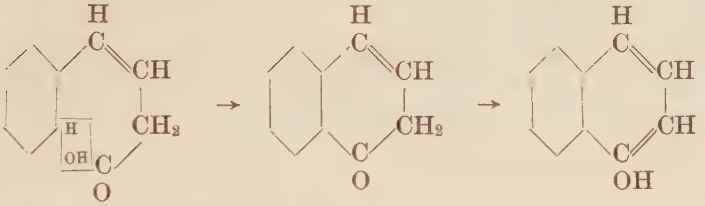
Bei der weiteren Untersuchung der Reaktion fand ich, daß die Salzsäureabspaltung bei der Methylendioxyphenylbuttersäure im Gegensatz zur Tetrahydropiperinsäure schon beim Chlorieren auf dem Wasserbade erfolgt. Als ich nämlich das gebildete Säurechlorid mit trockenem Äther aufnahm und in die Lösung zur Darstellung des Säureamids Ammoniak einleitete, stellte sich heraus, daß sich Amid kaum gebildet hatte, in der ätherischen Lösung war hauptsächlich Methylendioxy-benzohexenon vorhanden.

1) Soc. 75, S. 148 (1899).

Man ersieht hieraus, daß das Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorid noch leichter Salzsäure abspaltet und in das Keton übergeht als das Tetrahydropiperinsäurechlorid. Die Salzsäure wird im ersten Falle schon bei Wasserbadtemperatur, im letzten Falle erst bei höherem Erhitzen abgespalten.

Ein Versuch, Methylendioxy-benzohexenon mit Benzaldehyd zu kondensieren, verlief seltsamerweise resultatlos; das Keton wurde unverändert zurückgewonnen.

Wird Phenylisocrotonsäure längere Zeit auf Siedetemperatur erhitzt, so geht sie bekanntlich in α-Naphtol über[1]):



Ich habe versucht, die Methylendioxy-phenylisocrotonsäure ebenso in das Methylendioxy-α-naphtol überzuführen, aber vergeblich. Der Versuch scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit der Methylendioxy-phenylisocrotonsäure. Destillierte ich die Säure im Vakuum schnell über, so fand ich sie in der Vorlage unverändert; destillierte ich dagegen bei gewöhnlichem Druck, oder erhitzte ich die Säure längere Zeit im Vakuum unter Rückfluß, so trat weitgehende Zersetzung ein. Naphtol konnte ich unter den Zersetzungsprodukten nicht nachweisen.

B. γ-Phenylbuttersäurechlorid.

Zum Vergleich mit dem Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorid wurde das Phenylbuttersäurechlorid untersucht. Bei der Destillation des γ-Phenylbuttersäurechlorids

1) Fittig und Erdmann: A. 227, S. 242 (1885).

konnte ich im Destillat kein Benzohexenon nachweisen.

Das Amid der Phenylbuttersäure, das von Willgerodt und Merk[1]) schon auf andere Weise dargestellt ist, entsteht leicht, im Gegensatz zum Amid der Piperonylbuttersäure[2]), wenn man in die ätherische Lösung des Buttersäurechlorids trockenes Ammoniakgas einleitet.

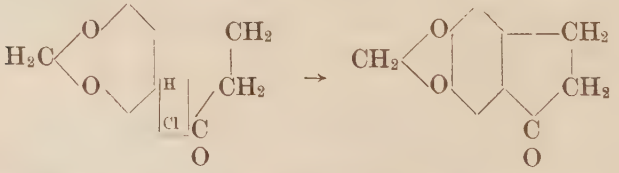
Die γ-Phenylbuttersäure hatte ich aus der Phenylisocrotonsäure durch Reduktion nach Paal glatt erhalten.

Die Phenylisocrotonsäure stellte ich nach den Angaben von Fittig und Leoni[3]) dar. Das bei der Kondensation erhaltene Gemisch von Phenylparakonsäure und Phenylisocrotonsäure wurde erst bei gewöhnlichem Druck auf 180° erhitzt und dann im Vakuum überdestilliert In der Vorlage setzten sich dann Kristalle von Phenylisocrotonsäure ab.

III. Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid und Dihydrozimtsäurechlorid.

A. Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid.

Als letztes Glied der Reihe untersuchte ich das Verhalten des β-Methylendioxy-phenylpropionsäurechlorids. Wenn sich auch hier Salzsäure abspalten ließ, so mußte das Methylendioxy-α-hydrindon entstehen:



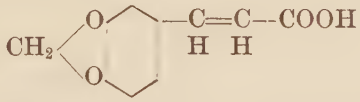
Dieses Keton ist schon von Perkin und Robinson[4]) dar-

1) J. pr. Ch. (2) 80, S. 197 (1909).
2) S. oben S. 22. 3) A. 256, S. 64 (1889).
4) Soc. 91, S. 1084 ff. (1907).

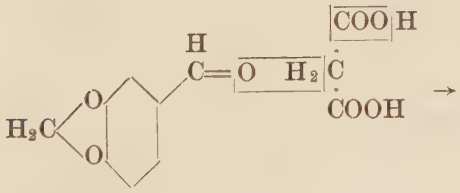
gestellt und eingehend untersucht worden. Sie erhielten es aus Methylendioxy-phenylpropionsäurechlorid nach Friedel-Crafts oder in besserer Ausbeute aus der Methylendioxy-phenylpropionsäure durch Wasserabspaltung mit P_2O_5. Die beiden Forscher haben auch die Formel des Methylendioxy-α-hydrindons durch Oxydation zur Hydrastsäure bewiesen.

Ich brauchte daher nur Methylendioxy-phenylpropionsäurechlorid zu destillieren und zu untersuchen, ob im Destillat ein Körper zu finden war, der mit dem von Perkin und Robinson beschriebenen Methylendioxy-α-hydrindon identisch war.

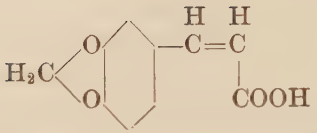
Für die Darstellung der β-Piperonylacrylsäure



sind in der Literatur drei Verfahren angegeben. Lorenz[1]) stellte diese Säure nach der bekannten Perkinschen Zimtsäuresynthese aus Piperonal und Natriumacetat durch Kondensation mit Essigsäureanhydrid dar. Perkin[2]) gewann die Piperonylacrylsäure, indem er Piperonal und Essigester durch metallisches Natrium kondensierte und den entstehenden Ester verseifte. Knoevenagel[3]) endlich kondensierte Piperonal und Malonsäure durch alkoholisches Ammoniak:



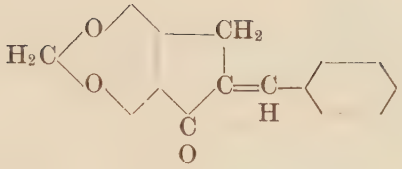
1) B. 13, S. 757 (1880). 2) Soc. 91, S. 1084 (1907).
3) B. 31, S. 2608 (1898).



Ich arbeitete alle drei Verfahren durch und erkannte schließlich das Knoevenagel'sche als das beste. Piperonylacrylsäure habe ich zuerst mit Natriumamalgam zur Piperonylpropionsäure reduziert. Später fand ich, daß auch hier die Reduktion nach Paal vorzuziehen ist.

Aus der Methylendioxy-phenylpropionsäure stellte ich mit Phosphortrichlorid das Chlorid dar und destillierte es im Vakuum. Die Destillation verlief genau wie beim Chlorid der Tetrahydropiperinsäure. Im Kolben blieb etwas Rückstand. In der Vorlage sammelten sich Kristalle. Sie bestanden, wie die nähere Untersuchung ergab, aus einem Gemenge von Methylendioxyhydrindon und Methylendioxy-phenylpropionsäure.

Das Semikarbazon des Ketons war von Perkin und Robinson nicht dargestellt worden. Ich wollte das Methylendioxy-α-hydrindon in das Semikarbazon überführen und durch Analyse dieses Körpers das Vorliegen von Methylendioxy-α-hydrindon beweisen. Das Semikarbazon war aber in Alkohol so schwer löslich, daß ich es aus Eisessig umkristallisieren mußte. Hierbei scheint das Semikarbazon teilweise zersetzt zu werden, denn die Analyse lieferte Werte, die mit keiner Theorie in Einklang zu bringen waren. Um die Identität meines Ketons mit dem Methylendioxy-α-hydrindon sicher nachzuweisen, kondensierte ich es mit Benzaldehyd. Das erhaltene Kondensationsprodukt stimmte in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem von Perkin und Robinson beschriebenen Benzal-methylendioxy-α-hydrindon



überein.

Hiermit war bewiesen, daß auch das Chlorid der Methylendioxy-phenylpropionsäure bei der Destillation im Vakuum durch Salzsäureabspaltung in ein Ringketon übergeht.

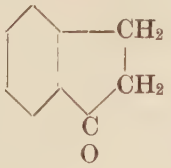
Ich stellte noch fest, daß sich die Methylendioxy-phenylpropionsäure im Vakuum ohne Zersetzung destillieren läßt, und daß bei Wasserbadtemperatur aus dem Säurechlorid kein Keton gebildet wird.

Aus dem Piperonylpropionsäurechlorid konnte ich ohne Schwierigkeiten Amid und Anilid dieser Säure darstellen; beide Körper waren noch nicht bekannt.

Das Methylendioxy-phenylpropionsäurechlorid verhält sich also genau so wie das Tetrahydropiperinsäurechlorid.

B. Dihydrozimtsäurechlorid.

Es blieb mir nun noch übrig zu untersuchen, ob bei der Destillation von Dihydrozimtsäurechlorid im Vakuum etwa α-Hydrindon



gebildet wird.

In der Literatur ist zwar verschiedentlich angegeben, daß Dihydrozimtsäurechlorid unzersetzt destillierbar ist, aber es ist doch unter gewissen Bedingungen auch Zersetzung beobachtet worden[1]).

Ich hielt es daher für nötig, mir aus Dihydrozimtsäurechlorid nach derselben Arbeitsmethode, nach der ich die vorher untersuchten Säurechloride erhalten hatte, Dihydrozimtsäurechlorid darzustellen und überzudestillieren. Die zur Darstellung des Dihydrozimtsäurechlorids nötige Dihydrozimtsäure stellte ich aus Zimtsäure durch Reduktion nach Paal dar. Im Destillat des Säurechlorids konnte ich kein Hydrindon nachweisen.

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Nachdem ich im Vorstehenden über den Gang meiner Untersuchung berichtet habe, möchte ich im Folgenden auf das theoretische Ergebnis der Arbeit etwas näher eingehen.

Zwei Fragen sind es hauptsächlich, die beantwortet werden müssen. Nämlich:

1) Wodurch wird die Salzsäureabspaltung bei den Chloriden der Tetrahydropiperinsäure, Methylendioxy-phenylbuttersäure und Methylendioxy-phenylpropionsäure bewirkt?
2) Wie ist der Unterschied im Verhalten der Chloride der erwähnten Säuren einerseits und der Chloride der δ-Phenylvaleriansäure, γ-Phenylbuttersäure und β-Phenylpropionsäure andererseits zu erklären?

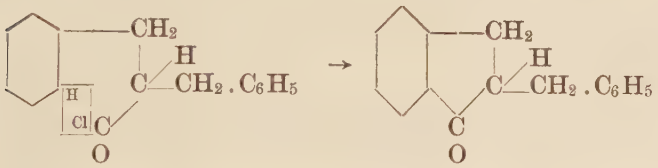
Endlich muß ich noch auf die verschiedene Leichtigkeit des Ringschlusses beim 5-, 6- und 7-Ring zu sprechen kommen.

1) Vgl. z. B. Mohr: J. pr. Ch. (2) 71, S. 322ff. (1905).

1.

Wie oben schon erwähnt, ist neuerdings beobachtet worden, daß Derivate der Phosphorsäure bei höherer Temperatur unter Umständen Salzsäure-abspaltend wirken.

Leuchs, Wutke und Gieseler[1]) beobachteten, daß Dibenzylacetylchlorid beim Erhitzen Salzsäure abspaltete und in das β-Benzyl-α-hydrindon überging, wenn das Säurechlorid nicht mit einem deutlichen Überschuß von Phosphorpentachlorid dargestellt war:



Leuchs erklärt dies Verhalten durch die Annahme, daß bei Anwendung von zu wenig Phosphorpentachlorid die aus diesem entstehende Metaphosphorsäure die Salzsäureabspaltung katalytisch beeinflusse. Die Wirkung der Metaphosphorsäure stellt man sich nach Leuchs am besten so vor, „daß sie erst mit dem organischen Säurechlorid reagiert und ein gemischtes Anhydrid bildet". Das gemischte Anhydrid soll dann wieder in das Anhydrid der organischen Säure und in Metaphosphorsäure zerfallen. Die Metaphosphorsäure kann dann mit neuem organischen Säurechlorid reagieren:

I. $(C_6H_5 . CH_2)_2\ CH . CO . Cl + HO . PO_2 = HCl +$
$(C_6H_5 . CH_2)_2\ CH . CO . O . PO_2.$

II. $(C_6H_5 . CH_2)_2\ CH . CO\ O . PO_2 =$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ C \\ O \end{matrix} > CH . CH_2 . C_6H_5 + HPO_3.$$

Wenn das reine Dibenzylacetylchlorid auf hohe Temperatur erhitzt wird, so spaltet es auch Salzsäure ab, aber in einem

1) B. 46, S. 2200ff. (1913).

anderen Sinne; es entsteht ein Körper, der aus 2 Molekülen Dibenzylacetylchlorid entstanden ist. Die Phosphorverbindung bewirkt also in diesem Falle nur, daß die Salzsäureabspaltung, die auch ohne sie eintreten würde, schon bei tieferer Temperatur und in einem anderen Sinne erfolgt.

Lecher[1]) fand, daß Benzoylchlorid und Naphtalin beim Erhitzen auf 200° nicht reagieren; setzt man aber dem Gemisch etwas Phosphorpentoxyd zu, so erfolgt bei 180—200° eine lebhafte Salzsäureabspaltung, es entsteht ein Gemisch von α- und β-Naphtylphenylketon. — Die gleiche Beobachtung hatten viel früher schon Grucarevic und Merz[2]) gemacht.

In obigen Fällen sind es Phosphorsäurederivate, die die Salzsäureabspaltung katalytisch beeinflussen. Die Derivate der phosphorigen Säure könnten nun ebenso wirken; daher mußte ich mir die Frage vorlegen: Wird die beobachtete Salzsäureabspaltung aus den Chloriden der Tetrahydropiperinsäure, Methylendioxy-phenylbuttersäure und Methylendioxy-phenylpropionsäure nur durch den katalytischen Einfluß von Phosphorverbindungen bewirkt, oder ist die Salzsäureabspaltung eine spezifische Eigentümlichkeit der betreffenden Säurechloride?

Daß die phosphorige Säure bei der Reaktion eine Rolle spielt, ist um so wahrscheinlicher, als sich ja, wie ich fand, fast 50 % der angewandten organischen Säure mit der phosphorigen Säure verbinden. — Trotzdem kann, meiner Ansicht nach, der phosphorigen Säure eine entscheidende Rolle nicht zukommen. Denn, wie die Chlorierungsversuche mit Thionylchlorid[3]) zeigen, ist das Chlorid der Tetrahydropiperinsäure

1) B. 46, S. 2664 ff. (1913). 2) B. 6, S. 1240 (1873).
3) s. oben S. 7—8.

ein sehr zersetzlicher Körper; wenn bei der Chlorierung mit Thionychlorid etwas Säurechlorid entstanden ist, so geht es, auch wenn keine Spur einer Phosphorverbindung vorhanden ist, bei höherer Temperatur in das Methylendioxybenzosuberenon über. — Außerdem zeigt die Destillation des δ-Phenylvaleriansäurechlorids mit Phosphorpentoxyd[1]), daß der Übergang eines Säurechlorides in das Ringketon da, wo er bei der Destillation nicht schon erfolgt, durch Zusatz von Phosphorpentoxyd auch nicht erzwungen werden kann.

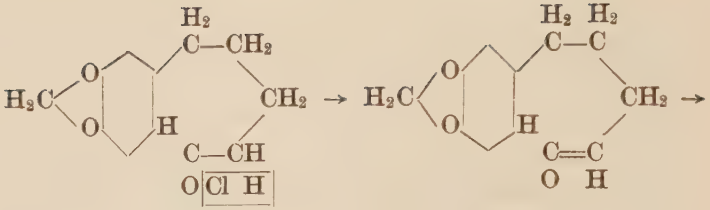
Ich schließe aus den angeführten Tatsachen, daß die Salzsäureabspaltung beim Tetrahydropiperinsäurechlorid, Piperonylbuttersäurechlorid und Piperonylpropionsäurechlorid darauf zurückzuführen ist, daß bei höherer Temperatur das Säurechlorid so labil wird, daß es unter Salzsäureabspaltung in das stabilere Ringketon übergeht. Dabei ist es sehr wohl möglich, daß die Anwesenheit einer Phosphorverbindung die Salzsäureabspaltung erleichtert und schon bei niederer Temperatur herbeiführt. Doch erfolgt die Abspaltung bei An- oder Abwesenheit der Phosphorverbindung in derselben Richtung.

Da manche Säurechloride beim Erhitzen durch Salzsäureabspaltung in Ketene übergehen[2]), könnte man auch hier Ketene als Zwischenstufe beim Übergang des Säurechlorids in das Ringketon annehmen. Beim Tetrahydropiperinsäurechlorid müßte man dann so formulieren:

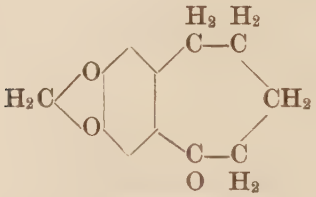
---

1) s. oben S. 18.

2) Bistrzycki u. Sanatwing: B 42, S. 4720 (1909). Staudinger, B 44, S. 1621 (1911).



Säurechlorid Keten



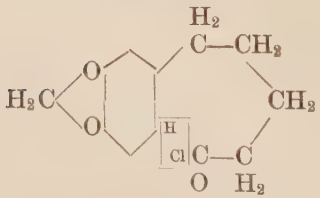
Ringketon

Eine Notwendigkeit für eine solche Annahme liegt aber nicht vor, und für das Verständnis des Reaktionsmechanismus bringt sie eher eine Komplikation als eine Erleichterung.

2.

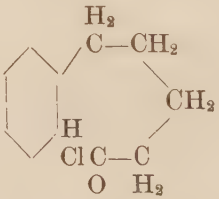
Wie meine Versuche zeigen, besteht ein großer Unterschied im Verhalten der im Benzolkern substituierten und der nicht substituierten Säuren.

Es geben leicht Ringketone bei der Destillation im Vakuum



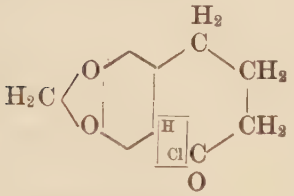
Tetrahydropiperinsäurechlorid

Es geben keine Ringketone bei der Destillation im Vakuum



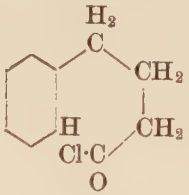
δ-Phenylvaleriansäurechlorid

Es geben leicht Ringketone bei der Destillation im Vakuum:

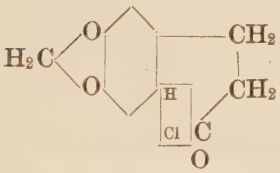


γ-Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorid

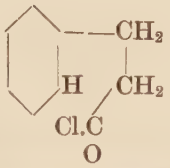
Es geben keine Ringketone bei der Destillation im Vakuum:



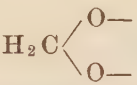
γ-Phenylbuttersäurechlorid



Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid



Dihydrozimtsäurechlorid

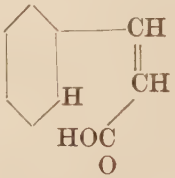
Die Methylendioxygruppe  hat einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung des Ringketons. Sind im Benzolkern 2 Wasserstoffatome durch diese Gruppe ersetzt, so geht das Säurechlorid leicht in das Ringketon über; fehlt diese Gruppe, so unterbleibt der Ringschluß.

Dieser große Einfluß der Methylendioxygruppe ist auf den ersten Blick überraschend. Indes ist früher schon öfter ähnliches beobachtet worden.

So fanden Fittig und Erdmann[1]), daß Zimtsäure durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure nicht in Indon

1) A. 216, S. 179ff. (1882).

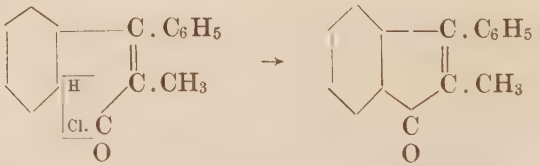
übergeht. Dagegen geben, wie Roser[1]) zeigte, Dibromzimtsäure und andere substituierte Zimtsäuren, ebenso behandelt, leicht Indonderivate:



Zimtsäure gibt kein Indon.

Dibromzimtsäure gibt leicht Ringschluß.

Versucht man, das Chlorid der α-Methyl-β-phenylzimtsäure darzustellen, so erhält man nur ein Indonderivat, das aus dem primär gebildeten Chlorid durch Abspaltung von Salzsäure entstanden ist[2]):



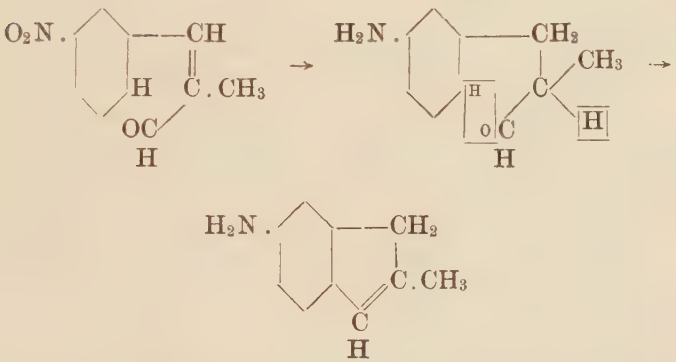
Zimtsäurechlorid ist ohne besondere Schwierigkeiten darzustellen[3]).

Man erklärte dies verschiedene Verhalten zunächst durch Stereoisomerie, da man es für unmöglich hielt, daß ein Substituent eine Reaktion so stark beeinflussen könne. Aber

1) B. 20, S. 1273 ff. (1887), A. 247, S. 129 (1888).
2) Rupe, Steiger u. Fiedler: B. 47, S. 67 (1914).
3) Claisen u. Antweiler: B. 13, S. 2124 (1880).

Roser sagt schon, daß man Stereoisomerie nicht immer zur Erklärung für das Eintreten oder Ausbleiben des Ringschlusses heranziehen könne.

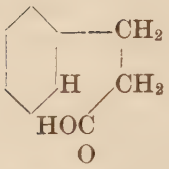
Miller und seine Mitarbeiter[1]) fanden, daß viele substituierte Zimtaldehyde, z. B. m-Nitro-α-methylzimtaldehyd u. a., bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Indenderivate übergehen:



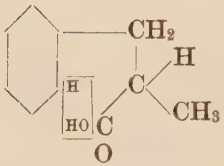
Zimtaldehyd selbst gibt bei der Reduktion kein Indenderivat.

Weiter suchte Miller die Derivate der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure in Indene überzuführen durch Wasserabspaltung mit konz. Schwefelsäure. — Es stellte sich heraus, daß auch hier nur dann Ringschluß eintritt, wenn die Säure im Benzolkern oder in der Seitenkette in bestimmter Weise substituiert ist. — So konnte z. B. aus Hydrozimtsäure Hydrindon nicht erhalten werden, dagegen gaben α-Methylhydrozimtsäure, m-Chlorhydrozimtsäure u. a. bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure Hydrindonderivate in einer Ausbeute von 60 %.

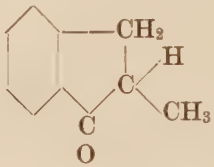
1) Miller und Kinkelin: B. 19, S. 1249ff., 1520ff. (1886); Miller und Rohde: B. 22, S. 1830ff. (1889); 23, S. 1887 (1890).



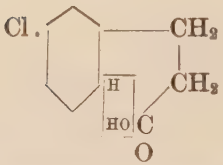
Hydrozimtsäure gibt kein Hydrindon.



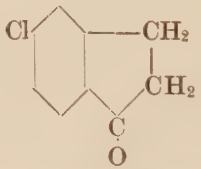
α-Methylhydrozimtsäure gibt Ringketon



β-Methyl-α-hydrindon (Ausbeute 60 %).

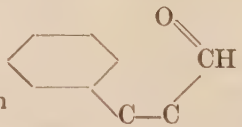


m-Chlorhydrozimtsäure gibt Ringketon

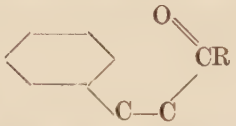


m-Chlorhydrindon (Ausbeute 55-60 %).

Miller erkannte den großen Einfluß der Substituenten beim Ringschluß. Er stellte folgende Sätze auf:

1. Aldehyde von der Form  sind nur dann zur Indenbildung befähigt, wenn sie gleichzeitig
   a) eine Seitenkette in α-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten;
   b) gesättigt sind oder bei der Reaktion gesättigt werden;

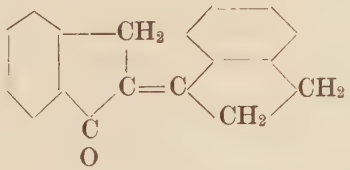
c) im Benzolkern in der Metastellung einen Substituenten von bestimmtem Charakter enthalten.

2. Ketone von der Form  brauchen im Benzolkern nicht substituiert zu sein, Forderung c) fällt aus.

3. Säuren brauchen in α-Stellung keine Seitenkette, sie müssen aber dann gesättigt sein und im Benzolkern einen Substituenten von bestimmtem Charakter enthalten. — Fehlt letzterer, so müssen sie einen α-Substituenten enthalten.

Bei dem Versuch, aus Hydrozimtsäure Hydrindon darzustellen, hatten Miller und Rohde geringe Mengen einer bei 134° schmelzenden Substanz erhalten.

Kipping[1]) hat später den Versuch, α-Hydrindon darzustellen, wiederholt. Es gelang ihm auch nicht, von der Hydrozimtsäure durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd zum Hydrindon zu kommen. Schließlich kam er zum Ziel, indem er das Säurechlorid nach Friedel-Crafts mit Aluminiumchlorid behandelte. Kipping hat dann ein Kondensationsprodukt des α-Hydrindons mit sich selbst, das Anhydrobishydrindon



dargestellt. Dieser Körper schmilzt bei 142—143°. Kipping vermutet nun, daß der Körper, den Miller und Rohde bei der Behandlung von Hydrozimtsäure mit konz. Schwefelsäure

1) Soc. 65, S. 485 (1894).

erhalten haben, auch Anhydrobishydrindon ist. Kipping meint, daß dann die Bildung von Hydrindon aus Dihydrozimtsäure erwiesen wäre, und daß dann der kaum verständliche Unterschied im Verhalten der Hydrozimtsäure und der substituierten Hydrozimtsäuren wegfiele.

Es ist natürlich möglich, daß bei der Behandlung von Hydrozimtsäure mit konz. Schwefelsäure etwas Hydrindon entsteht, das sich dann kondensiert. Aber wenn Kipping meint, daß dann der Unterschied im Verhalten der substituierten und der nicht substituierten Säuren wegfiele, so kann ich mich dieser Ansicht nicht anschließen. Man darf doch nicht übersehen, daß die Mengen von Keton, die aus den nicht substituierten Säuren vielleicht entstehen, ganz minimal sind im Vergleich zu den Mengen, die aus den entsprechenden substituierten Säuren bei der gleichen Behandlungsweise entstanden sind. — Daß die Substituenten, seien es Atome oder Radikale, mögen sie im Kern oder in der Seitenkette stehen, einen ganz bedeutenden Einfluß auf den Ringschluß haben, ist meiner Ansicht nach garnicht zu verkennen. Es mag sein, daß die Substituenten den Verlauf der Reaktion prinzipiell nicht ändern; der Einfluß auf den quantitativen Verlauf, auf die Ausbeute, ist zweifellos sehr bedeutend.

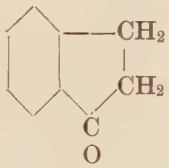
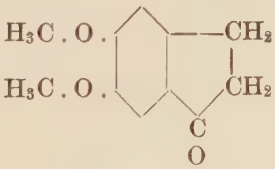
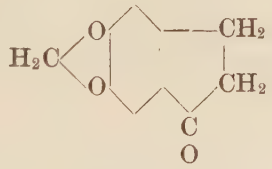
In welcher Weise sich der Einfluß auf den Ringschluß mit der Art des Substituenten und seiner Stellung im Molekül ändert, müßten weitere Untersuchungen noch zeigen.

Nach den Ergebnissen meiner Untersuchungen kann ich jedenfalls sagen, daß die Anwesenheit der Methylendioxygruppe im Benzolkern in der 3,4-Stellung den Ringschluß bei den von mir untersuchten Säurechloriden außerordentlich begünstigt.

Es ist nicht gleichgültig, auf welche Weise der Ringschluß herbeigeführt wurde. Betrachtet man nämlich die

Resultate, die erzielt wurden bei der Darstellung von Hydrindonen aus Säurechloriden nach Friedel-Crafts, so scheint es, als ob in diesem Falle die Anwesenheit eines Substituenten im Benzolkern den Ringschluß erschwere.

Perkin und Robinson[1]) haben verschiedene Hydrindone sowohl aus den entsprechenden Phenylpropionsäuren durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd in Benzollösung, als auch aus den betreffenden Säurechloriden durch Abspaltung von Salzsäure nach Friedel-Crafts dargestellt. Einige von den nach den beiden Methoden erzielten Ausbeuten möchte ich hier kurz zusammenstellen:

Ausbeute bei der Kondensation der Säurechloride nach Friedel-Crafts mit $AlCl_3$:	Ausbeute bei der Kondensation der Säuren mit P_2O_5 in Benzollösung:
Hydrindon 	
55—60 %	0 %
(Thiele u. Wanscheidt[1]) sogar 95 %	
Dimethoxyhydrindon 	
5—25 %	75 %
Methylendioxyhydrindon 	
15 %	fast 100 %

1) Soc. 91, S. 1073 ff. (1907). 2) A. 376, S. 271 (1910).

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Wasserabspaltung aus den Säuren mit Phosphorpentoxyd durch Substituenten im Benzolkern sehr begünstigt wird. Dagegen scheint der Ringschluß durch Substituenten erschwert zu werden, wenn das Ringketon nach Friedel-Crafts dargestellt werden soll.

Nun darf man aber nicht vergessen, daß die Friedel-Crafts'sche Reaktion sehr undurchsichtig ist. Für Nebenreaktionen sind Tür und Tor offen. Die geringste Abweichung von den Versuchsbedingungen kann die Ausbeute verschwindend klein machen [1]). Deshalb möchte ich es unterlassen, aus obigen schlechten Ausbeuten bei der Darstellung substituierter Hydrindone nach Friedel-Crafts irgendwelche weitergehende Schlüsse zu ziehen.

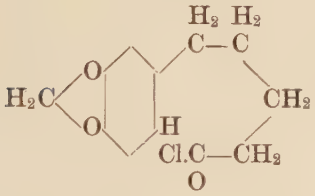
Zusammenfassend stelle ich nochmals fest: Durch die Anwesenheit der Methylendioxygruppe in den von mir untersuchten endständig phenylierten Fettsäuren werden die Chloride dieser Säuren so labil, daß sie bei der Destillation im Vakuum Salzsäure abspalten und in Ringketone übergehen. Die Methylendioxygruppe begünstigt also den Ringschluß außerordentlich. Erleichterung des Ringschlusses durch Substituenten war schon früher beobachtet worden, man hatte aber den Substituenten nicht immer einen so großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf einräumen wollen und hatte nach anderen Erklärungen für die Erscheinug gesucht. Meiner Ansicht nach besteht kein Zweifel, daß auch in den früher beobachteten Fällen die Anwesenheit des Substitu-

1) Vgl. Kipping, Soc. 65, S. 486 (1894).

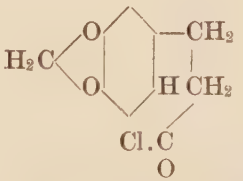
enten auf das Verhalten des betreffenden Körpers einen ausschlaggebenden Einfluß ausgeübt hat.

3.

Ich muß nun noch eingehen auf die Verschiedenheit im Verhalten des Tetrahydropiperinsäurechlorids und des Methylendioxy-phenylpropionsäurechlorids einerseits wie des Methylendioxy-phenylbuttersäurechlorids andererseits. Während sich aus den beiden ersten Säurechloriden bei Wasserbadtemperatur kein Keton bildet, geht das Chlorid der Methylendioxy-phenylbuttersäure auf dem Wasserbade fast völlig in das Ringketon über:

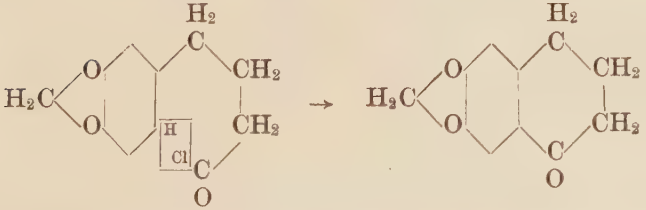


Tetrahydropiperinsäurechlorid.



β-Piperonylpropionsäurechlorid.

Bei Wasserbadtemperatur keine Bildung von Keton.

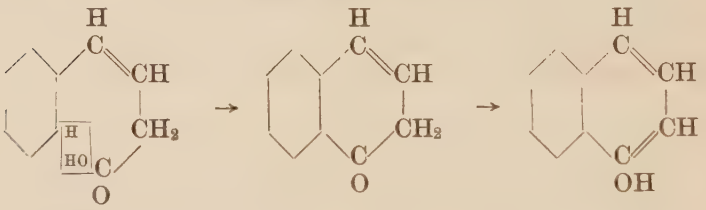


γ-Piperonylbuttersäurechlorid. Methylendioxy-benzohexenon.

Bei Wasserbadtemperatur fast völliger Übergang in das Ringketon.

Die Neigung zum Ringschluß ist also unter diesen Bedingungen beim 6-Ring größer als beim 5- und 7-Ring.

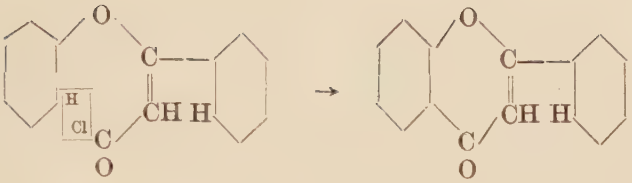
Nach der bekannten v. Baeyer'schen Spannungstheorie[1]) bildet sich von den gesättigten Ringen der 5-Ring am leichtesten, von den ungesättigten der 6-Ring mit 3 Doppelbindungen, der Benzolring. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß man die Zimtsäure nicht in Indon überführen kann, während die Phenylisocrotonsäure schon beim Sieden unter Rückfluß in das α-Naphtol übergeht[2]):



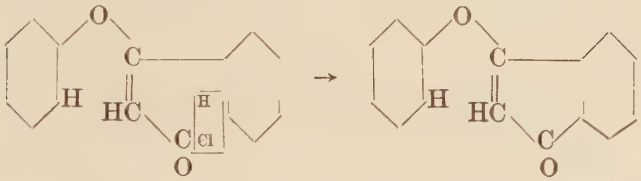
Im Methylendioxy-benzohexenon ist ein 6-Ring mit einer Doppelbindung enthalten. Ein solcher Ring bildet sich nach meinen Versuchen leichter als der entsprechende ungesättigte 5- oder 7-Ring.

Interessant ist es, daß durch Salzsäureabspaltung aus Säurechloriden beim Erhitzen neuerdings auch heterocyklische Körper dargestellt worden sind. Ruhemann und Levy[3]) fanden vor kurzem, daß β-Phenoxyzimtsäurechlorid beim Erhitzen im Vakuum Salzsäure abspaltet und in Flavon übergeht:

1) B. 18, S. 2278 (1885); 23, S. 1275 (1890).
2) S. oben S. 23. 3) B. 46, S. 3384 (1913).



Die Salzsäureabspaltung könnte hier auch nach dem anderen Phenylrest hin erfolgen, sodaß ein Hydrindon, ein isocyklischer 5-Ring



entstünde. In diesem Falle ist aber, wie der Versuch zeigt, die Neigung zur Bildung des heterocyklischen 6-Ringes größer.

Als Resultat aller vorstehender Untersuchungen und Erörterungen ergibt sich meiner Ansicht nach folgendes:

Wenn man glaubt, daß die Eigenschaften von Körpern, die die gleiche Grundformel haben und sich nur durch das Vorhandensein oder Fehlen neutraler Substituenten (Methyl-, Methylendioxygruppe usw.) unterscheiden, auch in ihrem Verhalten einander fast gleich sein müssen, so ist dies ein Irrtum. Durch jeden Substituenten wird das Verhalten eines Körpers irgendwie beeinflußt. Der Einfluß neutraler Substituenten kann unerwartet

groß sein. Aus der heute gebräuchlichen Konstitutionsformel eines Körpers kann man keineswegs immer seine Eigenschaften ableiten. Die Verteilung der Kräfte im Molekül ist überhaupt nicht so einfach und durchsichtig, wie man nach der Formel gewöhnlich gern annimmt.

Experimentelles.

A. Tetrahydropiperinsäure, Tetrahydropiperinsäurechlorid; Darstellung von Methylendioxybenzosuberenon.

Darstellung der Tetrahydropiperinsäure.

$H_2C : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$

Bei der Bereitung der Tetrahydropiperinsäure hielt ich mich genau an Borsches Vorschrift[1]). Die Ausbeute war fast quantitativ. —

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen habe ich, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, stets rohe Tetrahydropiperinsäure vom Schmelzpunkt 96° verwandt.

Chlorierung der Tetrahydropiperinsäure.

44 g Tetrahydropiperinsäure wurden mit 22 g PCl_3 (Theorie 18,3 g) versetzt und auf dem gelinde siedenden Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich im Kölbchen deutlich 2 Schichten gebildet. Dann wurde trockener Äther zugegeben, um das entstandene Säurechlorid aufzunehmen. Das im Kolben zurückbleidende klebrige Produkt wurde mittelst eines Glasstabes mit trockenem Äther noch mehrfach tüchtig durchgeknetet, bis es nicht mehr klebrig und ganz weiß war. Die ätherischen Auszüge vereinigte ich

1) B. 44, S. 2943/44 (1911).

und ließ sie, da sie trübe waren, zur Klärung einen Tag stehen. Darauf filtrierte ich und destillierte das Lösungsmittel ab. Es hinterblieben 25,1 g Säurechlorid (Theorie 47,7 g) als hellgelbes Öl.

Der weiße Rückstand im Kolben wog 35,5 g. Als ich ihn erst mit Wasser, dann mit kalter Natronlauge behandelte, schien sich nichts zu lösen.

Etwa $^1/_4$ des Rückstandes kochte ich mit 50 ccm 10%iger Natronlauge 2 Stunden lang auf dem Wasserbade aus. Die entstehende rote, alkalische Lösung filtrierte ich ab (Lösung I). Es hinterblieb ein gelber Rückstand, der wieder mehrere Stunden mit 25 ccm 10%iger Natronlauge gekocht wurde. Die rote Lösung wurde wieder abfiltriert (Lösung II). Der Rückstand im Kolben wurde nochmals mit 25 ccm 10%iger Natronlauge 2 Tage lang ausgekocht und die alkalische Lösung abfiltriert (Lösung III).

Der im Kolben nach dem dritten Auskochen noch hinterbleibende Rückstand wurde in Eisessig gelöst. Es entstand eine rotbraune Lösung. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fiel ein dunkelbraunes Produkt aus, das wegen seiner geringen Menge und seiner schmierigen, unerfreulichen Beschaffenheit nicht weiter untersucht wurde.

Die drei alkalischen Lösungen I, II, III wurden unter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Aus allen Lösungen fiel ein bräunliches, grobkörniges Pulver aus, das abgesaugt (salzsaures Filtrat F) und getrocknet wurde (1,7 g). Von dem aus Lösung II erhaltenen Pulver bestimmte ich den Schmelzpunkt. Die Substanz schmolz gegen 95—96° zusammen. Ich vermutete, es läge Tetrahydropiperinsäure (Schmelzpunkt der Rohsäure 96°) vor, aber als ich die vermeintliche Tetrahydropiperinsäure aus Alkohol umkristallisieren wollte, waren 0,5 g in Alkohol ganz unlöslich. Der unlösliche Teil schmolz bis 260° nicht, färbte sich aber oberhalb

240° dunkel. Er enthielt noch organische Substanz. — Der Teil, der sich in Alkohol gelöst hatte, schied sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ölig aus. Ich konnte ihn nicht zur Kristallisation bringen und mußte die weitere Untersuchung aufgeben.

Einen Teil des salzsauren Filtrats F dampfte ich ein. Es blieben in der Hauptsache anorganische Salze zurück, die etwas organische Substanz eingeschlossen hatten. Der Rückstand war schwarz gefärbt; er wurde nicht weiter untersucht.

Als ich bei einer Wiederholung des beschriebenen Versuches den Rückstand von der Chloriddarstellung mit Natronlauge auskochte und die alkalischen Lösungen ansäuerte, erhielt ich kein festes Pulver, sondern eine braune Schmiere, die ich nicht weiter untersucht habe.

Darstellung von Methylendioxy-benzosuberenon
(Formel s. S. 3)
aus Tetrahydropiperinsäurechlorid nach Friedel-Crafts.

Das Methylendioxy-benzosuberenon hat schon Borsche nach Friedel-Crafts dargestellt[1]). Ich habe das Verfahren nach Borsches Angaben genau durchgearbeitet, um womöglich irgend welche Nebenprodukte zu fassen.

Ich setzte mehrere Portionen von je 11 g Tetrahydropiperinsäure mit 5—6 g PCl_3 um, nahm das gebildete Säurechlorid, wie es Borsche vorschreibt, mit Schwefelkohlenstoff auf und setzte je 7 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid in der von Borsche angegebenen Weise zu. Am nächsten Tage goß ich von dem entstandenen braunen Harz A ($AlCl_3$ + Tetrahydropiperinsäurechlorid) ab. Die abgegossene Schwefelkohlenstofflösung wurde von neuem unter denselben Bedingungen mit $AlCl_3$ versetzt und einen Tag stehen gelassen.

1) B. 44, S. 2945 (1911).

Es bildete sich wieder braunes Harz, das wie der erste Rückstand (A) weiter verarbeitet wurde. Dies Verfahren: Abgießen der Schwefelkohlenstofflösung. Versetzen mit $AlCl_3$ und einen Tag Stehenlassen wiederholte ich so oft, bis das zugesetzte Aluminiumchlorid in der Schwefelkohlenstofflösung nicht mehr verändert wurde. Bei einigen Portionen setzte ich so dreimal Aluminiumchlorid zu. Das erhaltene Harz wurde vereint weiter behandelt (A).

Den vom Harz abgegossenen Schwefelkohlenstoff brachte ich in eine Schale, überschichtete ihn mit Wasser und ließ ihn an der Luft eindunsten. Es blieb ein Rückstand B.

Das aus $AlCl_3$ + Tetrahydropiperinsäurechlorid entstandene Produkt (A) ließ ich mit 50 ccm $^1/_2$ n-Salzsäure 2 Tage stehen. Dann gab ich Äther zu und ließ die Lösung mit Äther unter zeitweiligem Umschütteln wiederum einen Tag stehen. Dann filtrierte ich vom festen Rückstand C ab und trennte im Scheidetrichter die ätherische Lösung von der salzsauren. Die salzsaure Lösung wurde nicht weiter verarbeitet.

Um saure Bestandteile zu entfernen, schüttelte ich die ätherische Lösung (I) mit verd. Sodalösung aus. Beim Ansäuren des Sodaauszuges fiel einmal eine graubraune, amorphe Masse, ein andermal ein braunes Öl aus; das Produkt wurde nicht weiter verarbeitet.

Die ätherische Lösung (I) trocknete ich mit Pottasche, destillierte das Lösungsmittel ab und unterwarf den Rückstand der Vakuumdestillation. Gegen $200°_{13\ mm}$ ging das Methylendioxy-benzosuberenon als gelb gefärbtes Öl über. Zur völligen Reinigung wurde es noch zweimal im Vakuum überdestilliert. Das Methylendioxy-benzosuberenon ging bei $206—208°_{18\ mm}$ zunächst farblos über, färbte sich aber bald gelb; nach dem Erkalten war es sehr zähflüssig.

0,2567 g Substanz gaben 0,6637 g CO_2 und 0‘1365 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$	gefunden
C 70,55	70,51
H 5,93	5,95

Der feste Rückstand (C) roch bei langsamem Trocknen intensiv nach Formaldehyd. Als die Substanz trocken war, verschwand der Geruch. Der Formaldehyd kann nur durch Verseifung der Methylendioxygruppe entstanden sein (s. Formel S. 4).

Um zu sehen, ob sich aus dem Rückstande noch organische Substanz gewinnen lasse, erhitzte ich ihn mit Aceton unter Rückfluß mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Darauf filtrierte ich vom Ungelösten ab, trocknete die Acetonlösung mit Pottasche und destillierte das Lösungsmittel ab. Den hinterbleibenden schmierigen Rückstand suchte ich im Vakuum überzudestillieren. Es ging nur eine braune Schmiere über. Die Hauptmenge des Rückstandes blieb als braunes Harz im Kolben zurück und zersetzte sich bei höherem Erhitzen.

Den beim Eindunsten der Schwefelkohlenstofflösung zurückgebliebenen Rückstand (B) zog ich zunächst mit Sodalösung aus, darauf mit Äther, um Methylendioxy-benzosuberenon und daraus etwa durch Verseifung der Methylenäthergruppe entstandenes Verseifungsprodukt desselben aufzunehmen.

Die ätherische Lösung schüttelte ich mit Natronlauge aus, um das etwa vorhandene Brenzkatechinderivat vom Methylendioxy-benzosuberenon zu trennen. Aus der ätherischen Lösung erhielt ich nach dem Trocknen mit Pottasche beim Eindunsten eine geringe Menge Methylendioxy-benzosuberenon.

Die Auszüge mit Soda und Natronlauge versetzte ich mit Salzsäure. Aus dem Sodaauszug fiel ein grauer Niederschlag aus, der abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wurde.

Die Substanz schmolz bei 97—98°, es lag demnach Tetrahydropiperinsäure vor.

Aus dem Auszug mit Natronlauge fiel beim Ansäuren ein graues Pulver aus, das wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Bei der Synthese nach Friedel-Crafts erhielt ich aus 55 g Tetrahydropiperinsäure im ganzen 11 g Methylendioxybenzosuberenon.

Darstellung des Methylendioxy-benzosuberenons durch Destillation des Tetrahydropiperinsäurechlorids im Vakuum.

22 g Tetrahydropiperinsäure wurden mit 10—11 g PCl_3 2 Stunden lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. — Das entstandene Tetrahydropiperinsäurechlorid wurde mit trockenem Äther aufgenommen, die trübe ätherische Lösung zur Klärung einen Tag stehen gelassen, dann filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

Das zurückbleibende hellgelbe Öl destillierte ich im Vakuum über. Die Flüssigkeit begann schon bei gelindem Erhitzen lebhaft zu schäumen, es entwich ein Gas. Ich mußte äußerst vorsichtig erhitzen, damit die Gasentwicklung nicht zu lebhaft wurde und die Flüssigkeit nicht überstieg. Der anfänglich hellgelbe Kolbeninhalt färbte sich allmählich dunkler und wurde schließlich ganz dunkelbraun. — Während der Gasentwicklung bildete sich im Ableitungsrohr des Kolbens und in der Vorlage ein feiner Beschlag, der nach und nach zu nadelförmigen Kristallen erstarrte (s. unten). — Allmählich ließ das Schäumen nach und hörte schließlich ganz auf. Jetzt stieg das Thermometer schnell bis gegen 200°. Bei $200—210°_{16\,mm}$ ging ein anfangs farbloses aber bald gelbgefärbtes, sehr zähflüssiges Öl über. Bei weiter steigender Temperatur sammelten sich in der Vorlage farblose Kristalle.

Gegen Schluß der Destillation, als der Kolbeninhalt schon anfing sich zu zersetzen, setzten sich im Ableitungsrohr des Kolbens rote Kristalle ab.

Im Kolben blieb ein dunkles Harz zurück (ca. 5 g), das sich bei weiterem Erhitzen stark aufblähte und verkohlte. — Nach beendeter Destillation roch der Kolbeninhalt intensiv nach Formaldehyd.

Ich hatte also folgende Destillationsprodukte erhalten:

1) den Beschlag, der sich während der Gasentwicklung gebildet hatte und der zu nadelförmigen Kristallen erstarrt war (A);
2) die Hauptmenge (5—6 g) des Destillats als gelbes Öl (B);
3) die farblosen Kristalle, die nach dem gelben Öl übergegangen waren (C);
4) die rotgefärbten Kristalle, die sich gegen Schluß der Destillation im Ableitungsrohr gebildet hatten (D).

Den Beschlag A spülte ich mit Äther aus der Vorlage heraus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle zurück, die bei 92° schmolzen. Ich kristallisierte die Substanz aus verd. Alkohol um, dabei blieb in der Mutterlauge eine ölige Verunreinigung zurück. Die umkristallisierte Substanz löste ich in Natronlauge auf, fällte mit verd. Salzäure wieder aus und kristallisierte nochmals aus verd. Alkohol um. Nach dem Trocknen schmolz die Substanz jetzt bei 95—96°. Demnach lag Tetrahydropiperinsäure vor. — Der zuerst entstehende ölige Beschlag besteht daher wohl aus Tetrahydropiperinsäurechlorid, das durch Wasseraufnahme langsam in feste Tetrahydropiperinsäure übergeht.

Die farblosen Kristalle (C) preßte ich auf Ton ab. Das anhaftende Öl zog ein, ein weißes kristallines Pulver

blieb zurück. Das Pulver sinterte bei 89° zusammen und war bei 94° geschmolzen. Es war in Sodalösung löslich und wurde beim Ansäuren wieder ausgefällt. Im Vakuum überdestillierte Tetrahydropiperinsäure (s. unten) sintert bei 89° zusammen und ist bei 96° geschmolzen. Ich bestimmte die Schmelzpunkte von obigem Kristallpulver nach einmaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol, von überdestillierter Tetrahydropiperinsäure nach einmaligem Umkristallisieren sowie von roher Tetrahydropiperinsäure nach einmaligem Umkristallisieren. Alle drei Proben sinterten bei 89° zusammen und schmolzen bei 95—96°. Demnach bestanden die untersuchten Kristalle aus Tetrahydropiperinsäure.

Die roten Kristalle (D) sind in der Kristallform den farblosen gleich. Sie bestehen aus Tetrahydropiperinsäure und sind durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigt. Um auf Brenzkatechinderivate zu prüfen, die durch Verseifung der Methylendioxygruppe entstanden sein konnten (s. Formel S. 4), löste ich eine Probe der roten Kristalle in viel Alkohol und setzte ein paar Tropfen einer Eisenchloridlösung zu. Die rote alkoholische Lösung färbte sich sofort grün. Bei längerem Stehen an der Luft wurde die Lösung mißfarbig, am nächsten Tage war sie braun.

Die Hauptmenge der roten Kristalle löste ich in Alkohol und versetzte die Lösung mit einer wässerigen Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Nach längerem Stehen schied sich eine geringe Menge eines weißen Niederschlags ab. Der ausgeschiedene Körper schmolz nach dem Trocknen, schnell erhitzt, bei 235—236° unter Zersetzung. Demnach lag Semikarbazon vom Methylendioxy-benzosuberenon vor. — Das Filtrat vom Semikarbazon dampfte ich auf dem Wasserbade ein. Es hinterblieb ein brauner, schmieriger Rückstand, den ich nicht weiter untersuchte.

Das gelbe, zähflüssige Öl (B) 5,8 g, dem einige farblose

Kristalle von Tetrahydropiperinsäure beigemengt waren, wurde in Alkohol gelöst und zur alkoholischen Lösung eine wässerige Lösung von 4 g Semikarbazidchlorhydrat und 4,5 g Natriumacetat zugesetzt. Am nächsten Tage hatten sich beträchtliche Mengen von weißem Semikarbazon abgeschieden (7,2 g). Das Semikarbazon wurde abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Eine Probe wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es schmolz dann, mäßig schnell erhitzt, bei 236° unter Zersetzung. Borsche[1]) gibt als Schmelzpunkt für das Semikarbazon des Methylendioxy-benzosuberenons 238—239° unter lebhafter Gasentwicklung an. Um die Identität meines Körpers mit dem erwähnten Semikarbazon einwandfrei nachzuweisen, analysierte ich ihn.

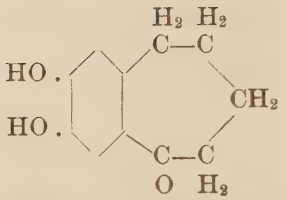
0,1630 g Substanz gaben 0,3572 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3N_3$		gefunden
C	59,72	59,76
H	5,79	5,82

Bei der Zerlegung des Semikarbazons verfuhr ich folgendermaßen:

Das Semikarbazon wurde mit Alkohol und verd. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade gekocht. Für je 1 g Semikarbazon wurden 15 ccm Alkohol und 5 ccm 20 %iger Schwefelsäure angewandt. Nach völliger Lösung wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und das entstandene Keton mit Äther aufgenommen. Die gelbe ätherische Lösung schüttelte ich mit ganz verd. Natronlauge durch, um etwa entstandenes Verseifungsprodukt, Dioxybenzosuberenon

1) B. 44, S. 2945 (1911)



zu entfernen. Dabei ging die gelbe Farbe in die alkalische Lösung über.

Die gelbe, klare alkalische Lösung wurde von der ätherischen Lösung abgetrennt und mit konz. Salzsäure wieder angesäuert. Dabei wurde die Lösung farblos und trübe. Die milchige Lösung schüttelte ich mit Äther durch, trennte die ätherische Lösung ab, trocknete sie und destillierte das Lösungsmittel ab. Es blieb kein Rückstand. Verseiftes Keton war daher in nennenswerter Menge nicht entstanden. — Die klare ätherische Lösung, die das Methylendioxy-benzosuberenon enthielt, trocknete ich mit Chlorcalcium. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb das Methylendioxy-benzosuberenon als gelbes Öl. Es wurde im Vakuum überdestilliert. Bei $195°_{12\,mm}$ ging der ganze Kolbeninhalt konstant über. Das Destillat war erst farblos, färbte sich aber bald gelb. Aus 16 g Semikarbazon erhielt ich 9,1 g Destillat.

Zur präparativen Darstellung von Methylendioxy-benzosuberenon löste ich das beim Destillieren des Säurechlorids erhaltene Destillat einfach in Alkohol, setzte eine Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zu, filtrierte das ausgeschiedene Semikarbazon ab und zerlegte es wieder.

Versuch, das Tetrahydropiperinsäurechlorid vom Chlorierungsgemisch direkt abzudestillieren.

11 g Tetrahydropiperinsäure wurden chloriert. Das entstandene Gemisch von Tetrahydropiperinsäurechlorid und phos-

phoriger Säure wurde in einen verhältnismässig großen Fraktionierkolben gegossen. Bei dem Versuch, im Vakuum etwas überzudestillieren, verharzte die Substanz im Kolben bald völlig. Gegen Ende der Reaktion sammelten sich im Ableitungsrohr des Kolbens bei etwa 200° geringe Mengen von braunem Öl und von roten Kristallen, die nicht untersucht wurden.

Entsteht aus dem Chlorid der Tetrahydropiperinsäure schon auf dem Wasserbade Keton?

Ich chlorierte 11 g rohe Tetrahydropiperinsäure mit 5 g PCl_3 und nahm das entstandene Säurechlorid mit trockenem Äther auf. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das zurückbleibende Öl mit 100 g 10 %iger Sodalösung übergossen und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Allmählich färbte sich die Lösung braun, nach und nach löste sich alles auf. Keton konnte demnach nicht entstanden sein. — Die alkalische Lösung säuerte ich mit konz. Salzsäure an. Es fiel ein bräunlicher Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde. Er wog 5,5 g. Eine Probe wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert; Schmelzpunkt 97°; also lag Tetrahydropiperinsäure vor.

Destillation der Tetrahydropiperinsäure im Vakuum.

11 g rohe Tetrahydropiperinsäure destillierte ich im Vakuum über. Die Säure schmolz zunächst unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit zusammen. Der Kolben beschlug mit Wassertröpfchen. Bei 225—228° $_{12\ mm}$ ging eine farblose Flüssigkeit über, die sofort zu schönen, rein weißen Kristallen erstarrte. Gegen Ende der Destillation ging etwas gelbliches Öl über. Im Kolben blieb etwas dunkles

Harz zurück. Geruch nach Formaldehyd war nicht wahrzunehmen.

Das zuletzt übergegangene gelbe Öl löste ich in Alkohol und setzte eine wässerige Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zu. Es schied sich auch nach mehrtägigem Stehen kein Semikarbazon ab.

Die überdestillierte Tetrahydropiperinsäure sinterte nach dem Trocknen bei 89° zusammen und schmolz bei 96°, genau wie einmal aus verd. Alkohol umkristallisierte Rohsäure. Durch Umkristallisieren der überdestillierten Säure aus verd. Alkohol wurde der Schmelzpunkt nicht erhöht.

Tetrahydropiperinsäure und Thionylchlorid.

I.

Nach der Vorschrift von H. Meyer[1]) brachte ich 4 g Tetrahydropiperinsäure mit 16 g Thionylchlorid in einem offenen Bombenrohr in Reaktion. Das überschüssige Thionylchlorid wurde nach beendeter Reaktion durch Erhitzen im Wasserbade verjagt, die letzten Spuren durch Durchsaugen eines trockenen Luftstromes. — Das Reaktionsprodukt, ein dickes, rotbraunes Öl, wurde in einen Destillierkolben gegossen und im Vakuum zu destillieren versucht. Es zersetzte sich aber fast alles im Kolben, nur ganz wenig ging über.

Das Destillat wurde bald fest; es roch widerlich nach Fettsäuren. Es wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Auch nach mehrtägigem Stehen hatte sich nichts ausgeschieden.

II.

4 g Tetrahydropiperinsäure wurden im offenen Bombenrohr mit 20 g Thionylchlorid übergossen. Die Reaktion setzte

1) M. 22, S. 109, 415, 777 (1901).

sofort sehr heftig ein, und nach etwa 10 Minuten war die ganze Säure gelöst. Es war eine braune Lösung entstanden. Während der Reaktion hatte sich das Gemisch beträchtlich abgekühlt. — Nach 10 Minuten setzte ich das Rohr in ein Wasserbad und destillierte das Thionylchlorid soweit als möglich ab. Schließlich wurde mit der Pumpe abgesaugt. Die Temperatur des Wasserbades steigerte ich gegen Ende auf 80°. Dabei stieß die Flüssigkeit heftig. Nach mehreren Stunden wurde die dunkelbraune, zähe Flüssigkeit in einen Erlenmeyer übergeführt und hier mit trockenem Äther übergossen. Es entstand eine rotbraune, trübe Lösung. Ein Teil des Reaktionsproduktes blieb als dunkle Schmiere ungelöst.

Die ätherische Lösung ließ ich zur Klärung einen Tag stehen. Dann goß ich die schön orangerote Lösung vom rotbraunen Harz ab. Das Harz wurde nicht weiter untersucht.

In die Lösung wurde Ammoniak eingeleitet. Es fiel ein gelbes, schmieriges Produkt aus. Als ich den Niederschlag abfiltrierte, schied sich im ätherischen Filtrat wieder eine gelbe Schmiere aus, die nicht weiter untersucht wurde. Der auf dem Filter bleibende gelbe, schmierige Niederschlag wurde im Becherglase mit Wasser ausgewaschen. Aber auch jetzt blieb das Produkt schmierig, sodaß ich die Weiterverarbeitung aufgeben mußte.

III.

Tetrahydropiperinsaures Natrium und Thionylchlorid.

Nach der Vorschrift von Kopetschni und Karczag[1]) wurden 6,1 g tetrahydropiperinsaures Natrium in 5—6 g auf 0° abgekühltes Thionylchlorid eingetragen. Da sich beides wegen der geringen Menge Thionylchlorid nicht ordentlich

1) B. 47, S. 236 (1914).

mischte, gab ich etwas trockenen Äther zu und schüttelte gut durch. Drei Stunden überließ ich das Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst. Nach dieser Zeit wurde auf Wasserbadtemperatur erwärmt und Äther sowie überschüssiges Thionylchlorid mit der Pumpe abgesaugt. Das braune, gallertartige Reaktionsprodukt wurde mit trockenem Äther aus dem Kolben gespült. Es löste sich nur zum Teil, eine braune, feste Masse blieb ungelöst zurück.

Die ätherische Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb eine rotbraune Flüssigkeit zurück, die im Vakuum überdestilliert wurde. Zunächst trat lebhaftes Schäumen ein, das sehr lange anhielt. Dabei färbte sich der Kolbeninhalt dunkler. Ich konnte nur wenig eines zähen, gelben Öles überdestillieren. Die Hauptmenge blieb im Kolben und zersetzte sich schließlich.

Das Destillat wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Es schieden sich nicht unbeträchtliche Mengen eines bräunlich gefärbten Niederschlags ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 234—236° unter Zersetzung nach vorangehender Bräunung. Also lag das Semikarbazon vom Methylendioxybenzosuberenon vor.

Darstellung des Methylendioxy-benzosuberenons aus Tetrahydropiperinsäure durch Wasserabspaltung mittelst Phosphorpentoxyd. (S. Formel S. 9.)

Nach den Angaben von Perkin und Robinson[1]) löste ich 10 g Tetrahydropiperinsäure in 50 ccm kochendem Benzol und setzte nach und nach 50 g P_2O_5 zu. Nach jedem Zusatz schüttelte ich das Ganze gut durch. Nach ca. dreistün-

1) Soc. 91, S. 1081 ff. (1907).

digem Kochen vermischte ich das Produkt mit Eis, um die Phosphorverbindung zu zersetzen, ließ eine zeitlang stehen, bis das Eis geschmolzen war, schüttelte dann das Ganze mit viel Äther aus und trennte die ätherische Lösung vom Wasser ab. Die ätherische Lösung wusch ich mit verd. Sodalösung, trocknete sie mit Chlorcalcium und destillierte das Lösungsmittel ab. Es blieb ein dunkles Öl zurück, das im Vakuum überdestilliert wurde. Es gingen 2,1 g gelbes Öl über. Zur alkoholischen Lösung des Destillats setzte ich eine wässerige Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Es schieden sich 2,2 g Semikarbazon vom Schmelzpunkt 236—237° ab.

Aus dem Sodaauszug fiel beim Ansäuern wenig einer ganz schmierigen Masse aus.

B. Versuche mit Methylendioxy-benzosuberenon.

a) Kondensationsversuche.

Benzal-methylendioxy-benzosuberenon.

(S. 10, Formel III.)

2 g Methylendioxy-benzosuberenon und 1,1 g Benzaldehyd wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Natriumäthylat versetzt. Es schieden sich feine Kristalle aus (2,3 g), die nach 3 Tagen abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Nach dem Trocknen im Exsikkator wurde der Körper verbrannt.

0,2070 g Substanz gaben 0,5900 g CO_2 und 0,1095 g H_2O.
0,2277 „ „ „ 0,6477 „ „ „ 0,1120 „ „

Berechnet für	gefunden	
$C_{19}H_{16}O_3$	I	II
C 78,05	77,73	77,58
H 5,52	5,72	5,50

Bei der Analyse dieses Körpers und der in den beiden folgenden Versuchen dargestellten Kondensationsprodukte fand ich stets etwas Kohlenstoff (ca. 0,5 %) zu wenig. Woran dieser Fehler liegt, habe ich trotz langen Suchens nicht herausfinden können. Auf die mangelnde Reinheit der Analysensubstanz kann man die Schuld nicht schieben, denn durch wiederholtes Umkristallisieren der Substanzen wurden weder die Schmelzpunkte erhöht, noch änderten sich die bei der Analyse gefundenen Werte.

Das Benzal-methylendioxy-benzosuberenon kristallisiert in farblosen Rhomben, die bei 119—121° schmelzen

Piperonyliden-methylendioxy-benzosuberenon.

(S. 10, Formel IV.)

2 g Methylendioxy-benzosuberenon und 1,5 g Piperonal wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm 20%iger wässeriger Natronlauge versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Dann wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, in Chloroform wieder gelöst und die heiße Chloroformlösung mit Alkohol bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert und im evakuierten Exsikkator getrocknet.

0,2065 g Substanz gaben 0,5366 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
0,1807 „ „ „ 0,4705 „ „ „ 0,0784 „ „
0,1727 „ „ „ 0,4480 „ „ „ 0,0762 „ „

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_5$		gefunden		
		I	II	III
C	71,41	70,87	71,01	70,75
H	4,80	5,01	4,85	4,94

Das Piperonal-methylendioxy-benzosuberenon ist ein schwach gelbgefärbtes Pulver, das bei 184—185° schmilzt.

Anisal-methylendioxy-benzosuberenon.
(S. 10, Formel V.)

Auf die gleiche Weise wie im vorhergehenden Versuch kondensierte ich 2 g Methylendioxy-benzosuberenon mit 1,2 g Anisaldehyd. Das Kondensationsprodukt kristallisierte ich aus Chloroform um und trocknete es im Exsikkator.

0,1527 g Substanz gaben 0,4145 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4$		gefunden
C	74,51	74,03
H	5,63	5,80

Das Anisal-methylendioxy-benzosuberenon bildet feine weiße Nädelchen vom Schmelzpunkte 159—160°.

Oxoniumsalz aus Methylendioxy-benzosuberenon und Salicylaldehyd. (S. 10, Formel VI.)

Zur Darstellung dieses Kondensationsproduktes löste ich 2,5 g Methylendioxy-benzosuberenon und 1,5 g reinen Salicylaldehyd in 20 ccm Eisessig und leitete in die Lösung eine halbe Stunde lang einen Strom von trockenem Salzsäuregas ein. Dabei färbte sich die anfangs farblose Lösung schön bordeauxrot.

Da sich auch nach mehrtägigem Stehen keine Kristalle abgeschieden hatten, stellte ich zur Isolierung des Kondensationsproduktes sein $FeCl_3$-Doppelsalz dar. Ich setzte zur Lösung festes Ferrichlorid zu. Nach einiger Zeit war die ganze Flüssigkeit zu einem roten Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und aus 125 ccm Eisessig unter Zusatz von $2^1/_2$ ccm Eisessig-Salzsäure (zur Verhinderung der Hydrolyse) umkristallisiert. Das $FeCl_3$-Doppelsalz schied sich in Gestalt prachtvoll roter Kristalle aus. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Eisessig und Verdrängen des Eis-

essigs durch trockenen Äther wurde es im Exsikkator getrocknet.

0,1888 g Substanz gaben 0,3228 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3Cl.FeCl_3$		gefunden
C	46,64	46,63
H	3,09	3,27

Das Eisendoppelsalz kristallisiert in prachtvoll roten, flimmernden Blättchen und schmilzt bei 159°.

b) Reduktionsversuche mit Methylendioxy-benzosuberenon.

Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung.

6 g Methylendioxy-benzosuberenon wurden in 210 ccm abs. Alkohol gelöst und in die siedende Lösung 13,8 g Natrium nach und nach eingetragen.

Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung durch Zusatz von verd. Salzsäure neutralisiert, dann wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Zurück blieb ein braunes Öl, das terpentinartig aber auch etwas nach Chinolin roch. Es wurde mit Äther aufgenommen, worin es sich mit rotbrauner Farbe löste. Nach dem Trocknen der Lösung und dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein bräunliches Öl zurück, das ich im Vakuum überdestillierte. Oberhalb 124° ging ein anfangs farbloses, bei fortschreitender Destillation gelbes Öl über (2,7 g).

Das Öl wurde noch einmal destilliert. Zwischen 130 und $190°_{12\,mm}$ ging ein bald braun werdendes Öl über. Ein konstanter Siedepunkt war nicht festzustellen. Nach längerem Stehen färbte sich ein Teil des Destillationsproduktes blaugrün, ein anderer Teil violett. Ein einheitliches Produkt konnte ich nicht isolieren.

Reduktion mit Natrium in ätherisch-wässeriger Lösung.

1) In der Kälte. 8 g Methylendioxy-benzosuberenon löste ich in 280 ccm Äther, gab 20 ccm Wasser zu und trug in das Gemisch in der Kälte nach und nach 11,5 g Natrium ein. Als die Wasserstoffentwicklung aufhörte, ohne daß das Natrium verbraucht war, gab ich noch etwas Wasser zu.

Die ätherische Lösung trennte ich dann von der wässerig-alkalischen ab, trocknete sie mit Pottasche und destillierte das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende gelbe Öl destillierte ich im Vakuum über. Das Destillat, 5,4 g gelbes Öl, löste ich in Ligroin. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb nur ein gelbes Öl zurück, das in der Hauptsache aus Methylendioxy-benzosuberenon bestand.

2) bei Wasserbadtemperatur. Da im vorhergehenden Versuch das Keton kaum angegriffen worden war, behandelte ich 2 g Methylendioxy-benzosuberenon, in 70 ccm Äther gelöst, mit 5 ccm Wasser und 2,8 g Natrium auf dem Wasserbade. Als das Natrium nur noch sehr träge reagierte, gab ich noch etwas Wasser zu.

Die ätherische Lösung trocknete ich nach beendeter Reaktion mit Pottasche. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Öl erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu weißen Kristallen. Das Gemenge destillierte ich bei vermindertem Druck. Zwischen 150 und 195° $_{17\ mm}$ ging ein dickflüssiges, gelbes Öl über, das am nächsten Tage größtenteils zu weißen Kristallen erstarrt war (1,2 g Destillat). Das Gemenge von Flüssigkeit und Kristallen löste ich in Ligroin. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich weiße Kristallwarzen aus.

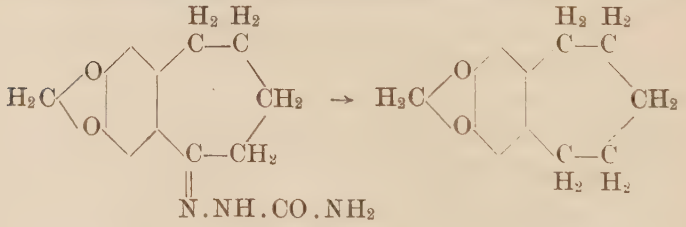
Den Körper kristallisierte ich noch zweimal aus Ligroin um. Er schmolz dann bei 115°.

0,0782 g Substanz gaben 0,2001 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.

	Berechnet für		gefunden
	Methylendioxy-benzosuberenol[1])	Pinakon[1])	
	$C_{12}H_{14}O_3$	$C_{24}H_{26}O_6$	
C	69,87	70,21	69,79
H	6,85	6,39	6,91

Aus den Ligroin-Mutterlaugen erhielt ich nach dem völligen Eindunsten ein dickes Öl. Ich löste es in Alkohol und gab eine wässerige Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zu. Es schieden sich 0,7 g Semikarbazon des Methylendioxy-benzosuberenons ab vom Schmelzpunkt 237—238°.

Versuch, vom Semikarbazon des Methylendioxy-benzosuberenons zum Methylendioxy-benzosuberen zu gelangen.



Gemäß den Angaben von Wolff[2]) stellte ich in einem Bombenrohr aus 0,5 g Natrium und 6 ccm abs. Alkohol Natriumäthylat dar. Dann trug ich 2 g Semikarbazon vom Methylendioxy-benzosuberenon ein, schmolz das Rohr zu und erhitzte es im Schießofen 10 Stunden lang auf 180°.

Beim Öffnen herrschte im Rohr Überdruck. Der Inhalt roch stark nach Ammoniak und daneben auch pyridinartig. Im Rohr befand sich eine gelbe Paste und ein blaugefärbtes

1) Konstitutionsformel s. oben S. 12.
2) A. 394, S. 86ff. (1912).

Produkt. Mit Wasser spülte sich alles leicht heraus. Nun wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; dabei ging etwas Öl über, im Kolben blieb neben einer gelbgefärbten, wässerigen Flüssigkeit ein dunkles Harz zurück (Rückstand A). Das übergegangene Öl wurde nach einiger Zeit fest. Ich nahm die Kristalle mit Äther auf und ließ das Lösungsmittel an der Luft verdunsten. Die hinterbleibenden Kristalle schmolzen gegen 63°. Wegen zu geringer Menge konnte ich sie nicht weiter untersuchen.

Aus der im Kolben zurückgebliebenen wässerigen Lösung schied sich beim Stehen eine kleine Menge von Kristallen ab. Sie wurden herausgenommen und getrocknet. Beim Erhitzen färbten sie sich dunkel und schmolzen unscharf gegen 84°. Sie konnten wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden.

Die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene wässerige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und in dieser ätherischen Lösung das rückständige Harz (A), soweit es in Lösung ging, gelöst. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde nicht untersucht.

Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein dunkles Öl zurück, das im Vakuum überdestilliert wurde. Es ging ein hellgelbes Öl über, das bald zu weißen Kristallen erstarrte. Zur Reinigung wurde das Destillat im Vakuum nochmals destilliert.

Bei der ersten Vakuumdestillation war im Kolben ein dunkles Harz zurückgeblieben, das sich in Aceton mit violetter Farbe löste. Es wurde nicht untersucht.

Das Destillat zeigte nach der zweiten Destillation noch keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 92° wurde es langsam weich, bei 112° war es geschmolzen. Da ich die Substanz wegen zu geringer Menge nicht weiter reinigen konnte, machte

ich eine Analyse, um zu sehen, ob die Umsetzung in der erwarteten Weise verlaufen war.

0,1491 g Substanz gaben 0,4067 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$ Methylendioxy-benzosuberen	$C_{11}H_{14}O_2$ Dioxybenzosuberen [1])	gefunden
C 75,75	74,12	74,39
H 7,42	7,92	8,34

Die Substanz war z. T. in Alkali löslich; es ist daher möglich, daß teilweise Dioxybenzosuberen entstanden ist.

c) Oxydationsversuche mit Methylendioxy-benzosuberenon.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässerig-alkalischer Lösung.

1.

2 g Methylendioxy-benzosuberenon, 3,2 g Kaliumpermanganat und 1 g Pottasche wurden in 160 ccm Wasser gelöst und die Lösung mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach einigen Stunden war die Farbe des Permanganats völlig verschwunden, auf der Flüssigkeit schwammen Öltropfen.

Der ausgeschiedene Braunstein wurde durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure wieder gelöst. Sodann wurde die Lösung ausgeäthert. Die wässerig-schwefligsaure Lösung wurde weggegossen.

Die ätherische Lösung wurde mit einer Lösung von 2,7 g calcinierter Soda in 100 ccm Wasser ausgeschüttelt, dann mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben 1,4 g gelbes Öl zurück: unverändertes Methylendioxy-benzosuberenon.

1) Konstitutionsformel s. oben S. 13.

Der Sodaauszug, der etwa gebildete Säure enthalten mußte, wurde mit konz. Salzsäure angesäuert. Da nichts ausfiel, wurde ausgeäthert.

Die wässerige Lösung enthielt, wie ich durch Eindampfen feststellte, keine organische Substanz mehr.

Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben geringe Mengen eines festen, braunen Pulvers (nicht ganz 0,05 g).

Zur Prüfung auf Hydrastsäure (Formel S. 14) wurde der braune Rückstand mit überschüssigem Resorcin unter Zusatz von etwas wasserfreiem Chlorzink im Reagenzrohr verschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten in verd. Natronlauge gelöst. Als die Lösung mit viel Wasser verdünnt wurde, trat intensive Fluoreszenz auf.

2.

Da beim ersten Versuch etwa drei Viertel des Methylendioxy-benzosuberenons nicht angegriffen worden waren, wurde jetzt die vierfache Menge Kaliumpermanganat angewandt.

2 g Methylendioxy-benzosuberenon, 13 g Kaliumpermanganat und 1 g Pottasche, in 640 ccm Wasser gelöst, wurden auf der Maschine geschüttelt. Nach einigen Stunden war die Permanganatfarbe verschwunden. Auf der Flüssigkeit schwammen diesmal keine Öltropfen mehr.

Der Braunstein wurde wieder mit schwefliger Säure gelöst und die Lösung ausgeäthert.

Ich überzeugte mich davon, daß in der schweflig-sauren Lösung keine organische Substanz mehr vorhanden war.

Von der ätherischen Lösung wurde nach dem Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieben 0,35 g gelbes Öl zurück, die beim Abküklen zu gelblichen Kristallen erstarrten.

Die Substanz wurde in Äther gelöst, die ätherische Lösung von geringen Mengen Mangansalz abfiltriert und zur

Lösung etwas Ligroin gegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft schieden sich farblose, kleine Kristalle aus.

Eine Probe davon wurde zur Schmelzpunktsbestimmung auf Ton abgepreßt. Die Substanz sinterte bei 90° zusammen und schmolz zwischen 100 und 101°. Demnach konnte weder Hydrastsäure (Schmelzpunkt 174°) noch Piperonylsäure (Schmelzpunkt 227—228°) vorliegen.

Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Leuchs[1] in Acetonlösung.

2 g Methylendioxy-benzosuberenon wurden mit 3,2 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Aceton gelöst. Da das Permanganat in der Kälte scheinbar nicht oder nur sehr langsam einwirkte, setzte ich zur Acetonlösung 40 ccm Wasser zu und erwärmte gelinde auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln.

Nach einer Stunde war die Permanganatfarbe verschwunden. Nun wurde der ausgeschiedene Braunstein abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen.

Aus der alkalisch reagierenden wässerigen Acetonlösung wurde das Aceton auf dem Wasserbade verjagt. Dabei schieden sich beträchtliche Mengen eines gelben Öles aus (Lösung A).

Der abfiltrierte Braunstein wurde in verdünnter schwefliger Säure gelöst. Auf der Lösung erschienen dabei Öltropfen, die mit Äther aufgenommen wurden.

Mit dieser ätherischen Lösung schüttelte ich die wässerige Lösung (A) aus. Dabei achtete ich darauf, daß die alkalisch-wässerige Lösung nicht durch die im Äther gelöste schweflige Säure neutralisiert wurde.

Aus der ätherischen Lösung erhielt ich nach dem Trocknen

1) B. 41, S. 1711 ff. (1908).

und Abdestillieren des Lösungsmittels 1,5 g unverändertes Methylendioxy-benzosuberenon als braunes Öl.

Die alkalische Lösung (A) säuerte ich mit konz. Salzsäure an und schüttelte sie 6mal mit Äther aus (ätherische Lösung B).

Aus der wässerig-salzsauren Lösung konnte ich durch Eindampfen organische Substanz in beachtenswerter Menge nicht mehr gewinnen.

Die ätherische Lösung (B), die das Oxydationsprodukt enthalten mußte, hinterließ nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels nur ganz geringe Mengen eines festen, dunklen Rückstandes.

Oxydation mit Chromtrioxyd.

2 g Methylendioxy-benzosuberenon löste ich in 12 ccm Eisessig und gab zu dieser Lösung 2 g CrO_3, in wenig Wasser gelöst. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, nach einigen Minuten zeigte die Lösung eine rein grüne Farbe. Als ich nun mit Wasser verdünnte, schied sich ein braunes Öl ab, das sich bis zum nächsten Tage am Boden absetzte. Ich dekantierte und kochte das braune Harz, dem etwas gelbes Öl beigemengt war, unter Rückfluß aus. Der größte Teil des Rückstandes ging in Lösung, was zurückblieb wurde nicht berücksichtigt.

Die ätherische Lösung schüttelte ich mit Sodalösung aus, trocknete sie und destillierte das Lösungsmittel ab. 1 g unverbrauchtes Methylendioxy-benzosuberenon blieb als gelbes Öl zurück.

Den Sodaauszug säuerte ich an und schüttelte ihn mit Äther aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhielt ich aus dieser Lösung 0,2 g einer hellbraunen, festen Masse neben etwas dunklem Harz.

Ich versuchte, zur Reinigung die feste Masse aus den verschiedensten Lösungsmitteln umzukristallisieren. Aber das Produkt war entweder garnicht löslich, oder es schied sich aus der Lösung wieder ölig und schmierig ab. Ein einigermaßen gut definierter Körper war nicht zu erhalten.

Oxydation mit Salpetersäure.

1 g Methylendioxy-benzosuberenon wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 3 ccm konz. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,395 versetzt. Bis zum Eintritt der Reaktion wurde erwärmt, dann ging die Oxydation unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden allein weiter. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch in 24 ccm Wasser gegossen.

Es schieden sich gelbe Kristalle aus, die abfiltriert wurden (Fitrat A).

Das Reaktionsprodukt wurde aus viel Wasser umkristallisiert. Es schied sich in feinen, gelben Nädelchen aus. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden zweimal aus Alkohol und Wasser umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet.

Die zweimal umkristallisierte, exsikkatortrockene Substanz schmolz bei 114—118°, beim zweiten Schmelzen bei 117—118°. Sie löste sich in Natronlauge schon in der Kälte mit bräunlichgelber Farbe auf; ebenso in Sodalösung. Aus den alkalischen Lösungen fiel beim Ansäuern ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, der, im Exsikkator getrocknet, nach vorangegangenem Sintern bei 119° schmolz. Ketonreaktionen zeigte die Substanz nicht mehr, sie gab mit Semikarbazidchlorhydrat keinen Niederschlag.

Als ich das durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigte Oxydationsprodukt und das bei einem zweiten Versuch erhaltene analysierte, fand ich, daß der Prozentgehalt an C und H bei den beiden Proben nicht gleich war, und daß die

Substanz Stickstoff enthielt. Die gefundenen Werte stimmten mit keiner Theorie überein. Meiner Ansicht nach muß daher ein Gemisch verschiedener Körper vorliegen. Aus Mangel an Zeit konnte ich mich mit deren weiterer Untersuchung nicht befassen.

Das Filtrat A wurde auf dem Wasserbade solange eingedampft, bis Nebel von Stickoxyden zu entweichen begannen. — Beim Abnehmen vom Wasserbade erstarrte das gelbe Öl zu Kristallen von gelblicher Farbe.

Ich versuchte, das Produkt aus den verschiedensten Lösungsmitteln umzukristallisieren, fand jedoch keine geeignete Methode zur Reinigung. Am besten kristallisierte der Körper noch aus Chloroform aus, doch war er in diesem Lösungsmittel äußerst schwer löslich. — Ich löste die Substanz schließlich in Wasser, setzte Ammoniak im Überschuß zu und dampfte ein. Dabei schieden sich braune, nadelförmige Kristalle ab. — Die weitere Untersuchung gab ich auf wegen zu geringer Ausbeute daran.

C. Versuche mit Tetrahydropiperinsäure.

Versuch zur Darstellung des n-Butylbrenzkatechinmethylenäthers aus dem Natriumsalz der Tetrahydropiperinsäure.

$$H_2C : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ H \end{matrix} \begin{matrix} | \ CO . ONa \\ | \ ONa. \end{matrix}$$

10 g tetrahydropiperinsaures Natrium wurden mit etwa 10 g Natronkalk innig vermischt und aus einer kleinen Retorte aus schwer schmelzbarem Glase im Vakuum bei gekühlter Vorlage destilliert. Es gingen, während der Kolbeninhalt verkohlte, geringe Mengen eines gelbbraunen Öles über. Die Öltropfen wurden mit Äther herausgespült, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine geringe Menge eines braunen

Öles, das im Vakuum in einem kleinen Eierkölbchen überdestilliert wurde. Oberhalb 160° ging etwas noch immer gelb- bis braungefärbte Flüssigkeit über. Ihre Menge war so gering, daß eine weitere Verarbeitung nicht möglich war.

Um zu sehen, ob sich die Ausbeute verbessern ließ, wenn man statt mit Natronkalk mit Natriummethylat destilliert, wurde trockenes Natriummethylat dargestellt; sodann wurden 14 g tetrahydropiperinsaures Natrium, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat vermischt, aus dem selben Apparat wie oben destilliert. Das Destillationsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine etwas größere Menge eines ganz dunklen Öles, das wieder in einem kleinen Eierkölbchen im Vakuum überdestilliert wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 200 und 260° über. Das Destillationsprodukt war ganz dunkel gefärbt.

Der schlechten Ausbeute wegen wurde der Versuch nicht weiter verfolgt.

Versuch, Methylendioxy-phenyl-n-butylamin darzustellen.

$H_2C : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$.

Aus Tetrahydropiperinsäure stellte ich nach Borsches Vorschrift[1]) das Amid dar. Um das Säureamid in das Amin überzuführen, verfuhr ich nach den Angaben von Jeffreys[2]).

5 g Tetrahydropiperinsäureamid löste ich in 15 g Methylalkohol durch Erwärmen auf, setzte tropfenweise 4 g Brom und hierauf eine Auflösung von 1 g Natrium in 25 g Methylalkohol zu. Ich erwärmte noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, neutralisierte dann mit Essigsäure und destillierte

1) B. 44, S. 2945 (1911).

2) H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittelung usw. 2. Aufl., S. 853.

den Alkohol mit Wasserdampf ab. Im Kolben hinterblieb das Urethan als brauner Kuchen, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Ich versuchte, eine Probe des Urethans nach dem Trocknen durch Destillation im Vakuum zu reinigen. Dabei zersetzte es sich aber größtenteils.

Die Hauptmenge des Urethans versuchte ich nach dem Trocknen durch Destillation mit gelöschtem Kalk sofort in das Amin überzuführen. Das Urethan wurde mit einem großen Überschuß an gelöschtem Kalk in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase eingefüllt und hieraus im Vakuum destilliert.

Während der Rückstand in der Retorte verkohlte, gingen bräunliche Dämpfe über, die sich im Hals der Retorte und im oberen Teile des Kühlrohres bald wieder kondensierten. Als nichts mehr überging, wurde der Bauch der Retorte abgesprengt, Retortenhals, Kühlrohr und Vorlage mit trockenem Äther ausgespült, um das Amin aufzunehmen, die ätherische Lösung mit Ätzkali getrocknet und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es fielen aber nur ganz geringe Mengen eines braunen, harzigen Körpers aus. Der Äther wurde abdestilliert. Dabei hinterblieben geringe Mengen eines gelblichbraunen Harzes. Als der Rückstand in Wasser gelöst werden sollte, löste er sich nicht. Es ließen sich nur geringe Mengen eines dunklen Harzes herausspülen, die nicht weiter verarbeitet wurden.

Versuche zur Verseifung der Methylenäthergruppe der Tetrahydropiperinsäure.

a) Durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr. 2 g Tetrahydropiperinsäure wurden mit 8 ccm reiner konz. Salzsäure 2—3 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt.

Beim Öffnen war kein Überdruck bemerkbar. Die Substanz war anscheinend ganz verkohlt. Trotzdem wurde mit Wasser ausgezogen, eingedampft, der Rückstand in 4 g Pyridin gelöst und zur Benzoylierung mit 1 g Benzoylchlorid versetzt. — Nach mehrtägigem Stehen verdünnte ich die Pyridinlösung mit einer Lösung von 4 ccm Eisessig in 40 ccm Wasser. Am nächsten Tage hatte sich ein kleinkörniges, harziges Produkt abgeschieden, das nicht weiter verarbeitet werden konnte, weil die Menge zu gering war.

Ich erhitzte ferner in einem Bombenrohr 2 g Tetrahydropiperinsäure mit 8 ccm n-Salzsäure (II), in einem anderen Rohre 2 g Tetrahydropiperinsäure mit 8 ccm 1/10n-Salzsäure (III) ca. 2 Stunden im Schießofen auf 180°. Beim Öffnen war in keiner der Röhren Überdruck zu bemerken. Die Substanz in Rohr II war wieder ganz verkohlt, die in Rohr III nur teilweise, der größte Teil der Tetrahydropiperinsäure schien hier unangegriffen zu sein.

Beim Benzoylieren von 2 Proben der beiden Substanzen erhielt ich wieder nur dunkle, harzige Produkte.

Von der Substanz aus Rohr II war nur ein kleiner Teil in Sodalösung löslich, dagegen wurde die Substanz aus dem Rohr III fast völlig gelöst.

Einen Teil der Substanz aus Rohr III kochte ich mit Wasser aus. Beim Abkühlen des Wasserauszugs schied sich ein kristallines Produkt aus, das sich als unangegriffene Tetrahydropiperinsäure erwies.

b) Durch Erhitzen mit Natriumäthylat im Bombenrohr. 1 g Natrium wurde im Bombenrohr mit 12 ccm abs. Alkohol übergossen. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurden 4 g Tetrahydropiperinsäure eingefüllt. Dann wurde zugeschmolzen und 10 Stunden lang auf 180° erhitzt.

Beim Öffnen herrschte im Rohre Überdruck. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser herausgelöst und mit verd. Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Öl aus. Zur Vertreibung des Alkohols wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei glaubte ich Geruch nach Formaldehyd wahrzunehmen.

Dann wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum überdestilliert. Das Destillat war ein gelbes Öl; es erstarrte nach einiger Zeit zu einer weißen Kristallmasse. Zur Reinigung kristallisierte ich aus Chloroform um. Aus der Lösung schieden sich gelbliche, schön ausgebildete, spindelförmige Kristalle ab. Obgleich der Körper sehr schön rein aussah, schmolz er nicht scharf. Die Substanz sinterte bei 99° zusammen und war bei 107° klar geschmolzen. Erhitzte man die selbe Probe ein zweites und drittes Mal, so schmolz sie scharf bei 95—96°.

(Da die Vermutung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen war, daß Tetrahydropiperinsäure vorlag, so wurde eine Probe dieser Säure aus Chloroform umkristallisiert. Aus der Lösung erhielt ich die Tetrahydropiperinsäure in Gestalt schön ausgebildeter, farbloser, durchsichtiger Rhomben; die Kristalle sahen ganz anders aus als die des untersuchten Körpers. Die aus Chloroform umkristallisierte Tetrahydropiperinsäure schmolz bei 95—96°.)

Ich kristallisierte das bei der Umsetzung entstandene Produkt noch einmal aus Chloroform um. Der Schmelzpunkt wurde dadurch nicht geändert, aber die Kristalle sahen nicht mehr gelb, sondern rein weiß aus. Einen Teil der Substanz analysierte ich (I), den Rest kristallisierte ich noch einmal aus Chloroform um und verbrannte ihn dann (II).

0,1595 g Substanz gaben 0,3628 g CO_2 und 0,0984 g H_2O.
0,1511 „ „ „ 0,3421 „ „ „ 0,0910 „ „

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$ Tetrahydropiperinsäure		$C_{11}H_{14}O_4$ δ-Dioxyphenylvaleriansäure	gefunden I	gefunden II
C	64,83	62,83	62,04	61,75
H	6,35	6,72	6,90	6,74

Bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches gelang es mir nicht wieder, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Bei der Destillation im Vakuum erhielt ich stets nur wenig schmieriges Destillat, sodaß ich die weitere Untersuchung der Reaktion schließlich aufgeben mußte.

D. δ-Phenylvaleriansäurechlorid; Benzosuberenon.

Die δ-Phenylvaleriansäure stellte ich nach den Angaben von Borsche[1]) dar. Die Reduktion größerer Mengen von Cinnamal-malonsäure $C_6H_5 . CH : CH . CH : CH . C : (CO_2H)_2$ und von Cinnamal-malonsäure-dimethylester bereitete aber unerwartete Schwierigkeiten, sodaß die Ausbeute an δ-Phenylvaleriansäure wenig befriedigend war.

Destillation des δ-Phenylvaleriansäurechlorids im Vakuum.

17,8 g δ-Phenylvaleriansäure wurden mit 10 g Phosphortrichlorid 2 Stunden lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das gelbe Säurechlorid wurde von der phosphorigen Säure abgegossen und im Vakuum überdestilliert.

Zunächst schäumte der Kolbeninhalt lebhaft auf, bei $152—153°_{21\,mm}$ ging eine wasserhelle Flüssigkeit über. Danach trat wieder lebhaftes Schäumen ein, das Thermometer stieg. Was jetzt überging wurde besonders aufgefangen. In

1) B. 45, S. 622 (1912).

der Vorlage sammelte sich ein gelbes Öl, die zuletzt übergehenden Anteile erstarrten im Ableitungsrohr des Destillierkolbens zu weißen Kristallen. — Das Thermometer stieg schließlich auf 220°. Gegen Schluß der Destillation spritzte die Flüssigkeit äußerst heftig. — Im Kolben blieb ein dunkles, zähflüssiges Harz zurück.

Die erste wasserhelle Fraktion wurde noch einmal im Vakuum überdestilliert. Bei $155°_{22\ mm}$ ging alles über, ein Rückstand blieb nicht zurück.

Die zuletzt übergegangenen Kristalle wurden auf Ton abgepreßt. Sie schmolzen bei 61—62°, es war also δ-Phenylvaleriansäure (Schmelzpunkt 61°).

Die zweite, hochsiedende gelbe Fraktion und etwas von der ersten wurde mit 10 ccm 10 %iger Sodalösung übergossen und auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit waren in der Lösung noch einige Öltropfen vorhanden. Das Öl wurde im Scheidetrichter abgetrennt, in Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich war, gelöst und mit etwas Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Zu dieser Lösung gab ich eine Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zu. Es schied sich auch nach langem Stehen nichts aus, Keton war also nicht entstanden.

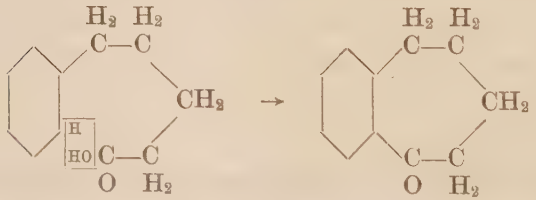
Destillation des δ-Phenylvaleriansäurechlorids mit Phosphorpentoxyd im Vakuum.

7 g δ-Phenylvaleriansäurechlorid, durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt, wurden mit etwas Phosphorpentoxyd zusammen im Vakuum destilliert. Die Flüssigkeit färbte sich bald dunkel und begann lebhaft zu schäumen. Bis zum Siedepunkt des Chlorids ging garnichts über, erst bei $180°_{22\ mm}$ sammelte sich in der Vorlage eine gelbliche,

klare Flüssigkeit. Das Thermometer stieg ganz allmählich bis auf 270°. Die zuletzt übergehenden Anteile fing ich gesondert auf. — Im Kolben blieb neben dem Phosphorpentoxyd etwas dunkles Harz zurück. —

Das Destillat roch stark nach Salzsäure. Die zweite Fraktion und eine Probe von der ersten erwärmte ich mit einem großen Überschuß von 10 %iger Sodalösung eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach dieser Zeit hatte sich nicht alles Öl gelöst. Das ungelöste wurde mit Äther aufgenommen, von der ätherischen Lösung das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Alkohol gelöst. Durch Zusatz von etwas Essigsäure wurde die Lösung schwach sauer gemacht. Dann wurde eine Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zugesetzt. — Nach mehrtägigem Stehen hatte sich nichts ausgeschieden, Keton war also auch hier nicht entstanden.

Darstellung von Benzosuberenon aus δ-Phenylvaleriansäure durch Wasserabspaltung mit Phosphorpentoxyd.



Gemäß den Angaben von Perkin und Robinson[1]) löste ich 10 g δ-Phenylvaleriansäure in 50 ccm Benzol und trug in die kochende Lösung nach und nach 50 g Phosphorpentoxyd ein.

Nach 2—3 stündigem Kochen wurde die braune Reaktionsmasse mit Eis zerlegt und das entstandene Gemisch

1) Soc. 91, S. 1081 ff. (1907).

einen Tag stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte sich ein gelbes Produkt abgesetzt, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das im Vakuum zweimal überdestilliert wurde. Bei der zweiten Destillation wurden 2 Fraktionen aufgefangen: Fraktion I bis 160°, Fraktion II 160—270°.

Fraktion I wurde in Alkohol gelöst und mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Es schieden sich 1 g weiße, seideglänzende Nadeln ab. Sie schmolzen schnell erhitzt bei 214—216°, langsam erhitzt bei 208—210°. Kipping und Hunter[1]) geben als Schmelzpunkt des Semikarbazons vom Benzosuberenon bei schnellem Erhitzen 214—215°, bei langsamem 206—207° an. Es lag also das Semikarbazon vom Benzosuberenon vor.

Die Fraktion II wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Nach längerer Zeit als bei der ersten Fraktion schieden sich Kristalle aus, die viel größer und scheinbar von anderer Form waren als die des Semikarbazons aus der ersten Fraktion. Die Kristalle schmolzen aber bei langsamem Erhitzen auch bei 208 bis 210°, es war also ebenfalls Semikarbazon vom Benzosuberenon.

E. Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure; γ-Piperonylbuttersäure; Methylendioxy-benzohexenon.

Darstellung der Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure.

(s. Formel S. 21.)

Bei der Darstellung dieser Säure hielt ich mich im allgemeinen an die Vorschrift, die Fittig und Leoni[2]) zur Bereitung von Phenyl-isocrotonsäure angegeben haben.

1) Soc. 79, S. 607 (1901). 2) A. 256, S. 64 (1889).

In einem Kolben mischte ich 55 g bei 110° getrocknetes Natriumsuccinat mit 40 g bei 110° getrocknetem Piperonal und gab 34 g Essigsäureanhydrid zu. Das Gemisch erhitzte ich 10 Stunden auf 115°, übergoß es dann mit heißem Wasser und destillierte das unverbrauchte Piperonal mit Wasserdampf ab. — Die Menge des wiedergewonnenen Piperonals schwankte bei den verschiedenen Versuchen, sie betrug 3—9 g, durchschnittlich 5 g. — Nach dem Abdestillieren des Piperonals filtrierte ich die Lösung vom ausgeschiedenen Harz ab, kochte das Harz noch einmal mit Wasser aus und säuerte die wässerigen Lösungen nach dem Erkalten ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidung von Natriumsalzen mit konz. Salzsäure an. Dabei fiel ein braungelbes Produkt aus (11,7 g). — Aus der sauren, wässerigen Lösung konnte ich durch Ausäthern nur verunreinigte Bernsteinsäure gewinnen. — Zur völligen Reinigung kristallisierte ich das Rohprodukt viermal aus wenig Aceton um. Die so gereinigte Säure sinterte bei 114° zusammen und schmolz bei 117—118°.

0,1785 g Substanz gaben 0,4179 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$		gefunden
C	64,05	63,85
H	4,89	4,88

Die Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure bildet farblose, glänzende, durchsichtige Täfelchen. Sie ist in Aceton sehr leicht löslich und läßt sich auch aus Wasser gut umkristallisieren.

Zur Weiterverarbeitung verwandte ich einmal aus Aceton umkristallisierte Säure, die nach vorangehendem Erweichen bei 115—117° schmolz. Aus dem Rohprodukt erhielt ich so etwas mehr als 50 % Säure vom Schmelzpunkt 115—117°, der Rest schied sich beim Verdunsten der Acetonmutterlaugen als dunkle Schmiere ab.

Ich versuchte auch, aus dem Rohprodukt durch Destillation im Vakuum reine Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure zu gewinnen; aber das Destillat war kaum reiner als das Rohprodukt.

Reduktion der Methylendioxy-phenylisocrotonsäure nach Paal.

$$CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . COOH + H_2 =$$
$$CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

1 g Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure vom Schmelzpunkt 117—118° und 0,35 g Pottasche wurden in 50 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Nachdem sich die Lösung etwas abgekühlt hatte, wurde sie in die Ente eingefüllt und ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes Kaliumsalz mit 0,05 g kolloid. Palladium in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Zunächst wurde sehr lebhaft Wasserstoff absorbiert. Nach noch nicht 10 Minuten stockte der Gasstrom plötzlich, es wurde kaum noch etwas aufgenommen. — Nach einiger Zeit setzte ich nochmals 0,05 g Palladium zu, die Reduktion war aber schon beendet.

Ich säuerte die Lösung, in der kein Kaliumsalz mehr zu sehen war, mit konz. Salzsäure an. Zusammen mit dem Palladium fiel die Säure aus. Sie wurde abfiltriert und das Filtrat dreimal ausgeäthert.

Die ätherische Lösung trocknete ich mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine ganz geringe Menge Öl, die beim Impfen mit Methylendioxyphenylbuttersäure erstarrte.

Das ausgefällte Gemenge von Palladium und Säure trocknete ich auf dem Wasserbade und kochte es dann mit Ligroin aus. Vom ungelösten Palladium wurde abfiltriert. — Aus der Ligroinlösung schied sich die gesättigte Säure in Gestalt

kleiner, glänzender, rein weißer Prismen aus; Schmelzpunkt nach dem Trocknen im Exsikkator 82,5—83°.

0,1922 g Substanz gaben 0,4466 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$		gefunden
C	63,43	63,37
H	5,81	5,76

Die Reduktion verläuft quantitativ.

Chlorierung der γ-Piperonylbuttersäure.

4 g Piperonylbuttersäure vom Schmelzpunkt 81—82° wurden mit 1,8 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade 2 Stunden lang gelinde erhitzt. Die Reaktionsmasse, die aus gelbem Öl und einem weißen, harzigen Produkt bestand, wurde mit trockenem Äther übergossen und mittelst eines Glasstabes im Rundkölbchen mehrmals durchgeknetet. Von der erhaltenen klaren, gelblichen, ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb ein klares Öl zurück, das im Vakuum überdestilliert wurde.

Darstellung von Methylendioxy-benzohexenon durch Destillation des γ-Piperonylbuttersäurechlorids im Vakuum.

(Formel S. 22.)

Das im oben beschriebenen Versuche erhaltene Piperonylbuttersäurechlorid färbte sich beim Erhitzen im Vakuum allmählich dunkler. Der Inhalt des Kolbens schäumte auf wie bei der Destillation des Tetrahydropiperinsäurechlorids, es wurde wieder Salzsäure abgespalten. Die Reaktion war aber bei weitem nicht so heftig wie beim Chlorid der Tetrahydropiperinsäure; auch war das Aufschäumen viel früher zu Ende. Nach beendeter Gasentwicklung ging ein farbloses Öl über; vorher war nichts bemerkenswertes übergegangen. Im Kolben

blieb nur wenig Rückstand von prachtvoll purpurroter Farbe zurück. — Der rote Rückstand wurde in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat schied sich aus der Lösung etwas rotgefärbtes, unreines Semikarbazon ab. Die alkoholische Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

Das übergegangene Öl erstarrte nach einiger Zeit zu einer weißen, kristallinen Masse (1,6 g). Das Destillat wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 1,1 g Semikarbazidchlorhydrat und 1,4 g Natriumacetat versetzt. Nach längerem Stehen hatten sich 1,5 g Semikarbazon ausgeschieden.

Aus der alkoholischen Mutterlauge vom Semikarbazon versuchte ich vergeblich Piperonylbuttersäure zu isolieren[1]).

Das Semikarbazon wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Es war in Alkohol äußerst schwer löslich. Das umkristallisierte Produkt wurde im Exsikkator getrocknet.

0,1606 g Substanz gaben 0,3440 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.
0,1111 „ „ „ 0,2372 „ „ „ 0,0549 „ „

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N_3$		gefunden	
		I	II
C	58,28	58,42	58,23
H	5,30	5,39	5,53

Das Semikarbazon des Methylendioxy-benzohexenons ist ein weißes, kristallines Pulver. Es schmilzt bei 258° unter völliger Zersetzung.

Zur Darstellung von Methylendioxy-benzohexenon kochte ich das rohe Semikarbazon, wie ich es aus der alkoholischen Lösung des Destillats vom Piperonylbuttersäurechlorid durch Versetzen mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat

1) Vgl. oben S. 51/52.

erhalten hatte, mit Alhohol aus und zerlegte das so gereinigte Produkt folgendermaßen:

1,5 g Semikarbazon wurden mit 22 ccm Alkohol und 7,5 ccm 20 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung gekocht. Von Spuren ungelöster Substanz wurde abfiltriert und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen zu einer gelben Kristallmasse, die in Äther gelöst wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende rotbraune Öl erstarrte beim Abkühlen. Das Keton wurde im Vakuum überdestilliert, der Kolben im Metallbade erhitzt. Bei $191°_{13\,mm}$ (Badtemperatur 235°) ging ein farbloses Öl über, das in der Vorlage bald zu einer festen, ganz schwach gelblich gefärbten Kristallmasse erstarrte. Das Destillat wurde aus Ligroin umkristallisiert.

0,1628 g Substanz gaben 0,4121 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$		gefunden
C	69,44	69,04
H	5,30	5,40

Das Methylendioxy-benzohexenon bildet nach dem Umkristallisieren farblose, schöne Nadeln, die bei 75° weich werden und bei 77—78° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und heißem Ligroin. Aus letzterem läßt es sich gut umkristallisieren.

Bildung von Methylendioxy-benzohexenon aus γ-Piperonylbuttersäurechlorid auf dem Wasserbade.

4 g Methylendioxy-phenylbuttersäure wurden mit 1,8 g Phosphortrichlorid chloriert. Das Säurechlorid wurde mit trockenem Äther aufgenommen, die Lösung auf ca. 200 ccm verdünnt und in 2 gleiche Teile geteilt.

In den ersten Teil der ätherischen Lösung wurde trockenes Ammoniak eingeleitet. Der dadurch ausgefällte weiße Niederschlag wurde abgesaugt. Aus dem Filtrat erhielt ich beim Absaugen des Äthers die Hauptmenge des Reaktionsproduktes. Sie wurde mit der Menge auf dem Filter vereinigt. Dann wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, um den entstandenen Salmiak zu entfernen. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert.

Aus der Ligroinlösung schieden sich zuerst kleine, farblose Kristalle aus. Die Menge war so gering, daß ich den Schmelzpunkt nicht einmal genau bestimmen konnte. Der Körper schmolz etwa gegen 145°. — Bei längerem Stehen fiel aus der Ligroinlösung die Hauptmenge des Reaktionsproduktes aus in Gestalt einer weißen, kristallinen, durch Verunreinigung etwas rötlich gefärbten Substanz. Sie sinterte bei 74° zusammen und schmolz bei 78°. Ich vermutete, es läge Methylendioxy-benzohexenon vor, das sich aus dem Säurechlorid schon bei der Temperatur des Wasserbades durch Salzsäureabspaltung gebildet hatte. — Als ich die Substanz in Alkohol löste und mit einer Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzte, schied sich Semikarbazon aus, das bei 257° unter Zersetzung schmolz. Es lag also in der Tat Semikarbazon vom Methylendioxybenzohexenon vor. Ich erhielt aus der Lösung 0,4 g Semikarbazon.

Zu der anderen Hälfte der ätherischen Lösung des Säurechlorids wurde eine Lösung von 1,9 g frisch destilliertem Anilin in trockenem Äther zugesetzt. Unter heftiger Reaktion und Erwärmung schied sich ein weißer Niederschlag ab. Er wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das ätherische Filtrat wurde später weiter verarbeitet. — Der weiße Niederschlag wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen, um entstandenes salzsaures Anilin zu entfernen. Dann wurde

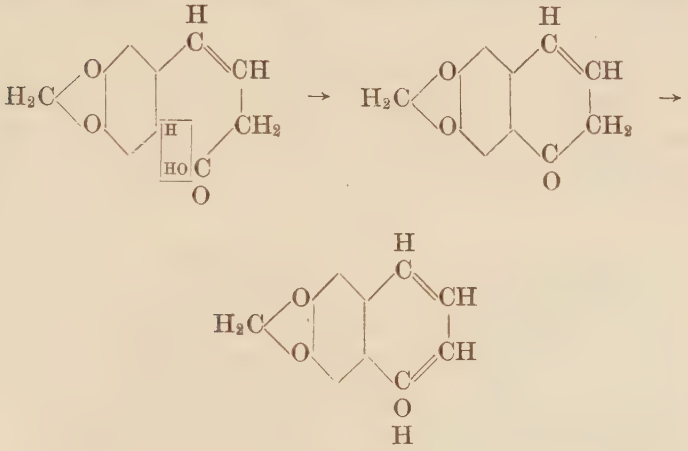
auf Ton getrocknet. — Der Körper wurde beim Erhitzen langsam braun, sinterte bei 187° zusammen und war bei 200° geschmolzen. Der geringen Menge wegen konnte ich weitere Untersuchungen nicht anstellen. — Aus der vom weißen Niederschlag abfiltrierten ätherischen Lösung erhielt ich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein gelbes Öl. Ich setzte verd. Essigsäure zu, um das überschüssige Anilin wegzulösen. Das Öl nahm ich dann mit Äther auf, destillierte aus der Lösung den Äther ab, löste das zurückbleibende Öl in Alkohol und versetzte mit Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. — Es schieden sich 0,4 g verunreinigtes Semikarbazon vom Methylendioxy-benzohexenon, Schmelzpunkt 252°, ab.

Versuch, Methylendioxy-benzohexenon mit Benzaldehyd zu kondensieren.

0,4 g Methylendioxy-benzohexenon wurden in Alkohol gelöst und mit 0,25 g Benzaldehyd und 2 Tropfen Natronlauge versetzt. Nach mehrtägigem Stehen war nichts ausgefallen. Alkohol und überschüssiger Benzaldehyd wurden mit Wasserdampf abgeblasen. Das in der wässerigen Flüssigkeit zurückbleibende Öl wurde nicht fest. Deshalb wurde es mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das rückständige Öl wurde nach einiger Zeit fest.

Wie sich herausstellte, lag nur verunreinigtes Ausgangsmaterial vor.

Versuch, durch Destillation der Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure das Methylendioxy-α-naphtol zu erhalten.



I.

1 g Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure vom Schmelzpunkt 117° wurde in einem Eierkölbchen bei gewöhnlichem Druck langsam destilliert. Es ging nur sehr wenig Öl über, die Hauptmenge verharzte. Der Rückstand roch nach Formaldehyd. Das übergegangene Öl löste sich nicht in Sodalösung; mit Natronlauge entstand eine schmutzige, braune Lösung, die nicht weiter verarbeitet wurde.

II.

0,4 g Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure vom Schmelzpunkt 117° wurde im Vakuum langsam destilliert. Der weitaus größte Teil ging unzersetzt über und erstarrte in der Vorlage zu weißen Kristallen. Zuletzt ging etwas Öl über. Geruch nach Formaldehyd war nach beendeter Destillation nicht wahrzunehmen.

Das Destillat wurde in 2 %iger Natronlauge gelöst; das zuletzt übergegangene Öl blieb ungelöst. — Aus der alka-

lischen Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure nichts ausgefällt. α-Naphtol war daher in größerer Menge nicht entstanden, die Hauptmenge der Säure war unzersetzt übergegangen.

Durch Ansäuren der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure wurde die Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure wieder ausgefällt. Die gefällte Säure schmolz bei 117° nach vorangehendem Erweichen.

III.

1 g nicht ganz reine Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure vom Schmelzpunkt 115° wurde im Vakuum bei 15 mm Druck in einem Eierkölbchen zum Sieden erhitzt. Dreiviertel Stunden lang wurde die Temperatur so hoch gehalten, wie es möglich war, ohne daß etwas überdestillierte. Zuerst durfte das Metallbad nur auf 230°, nach und nach auf 250° erhitzt werden. — Nach Ablauf von $^3/_4$ Stunden wurde der Kolbeninhalt soweit als möglich überdestilliert. Die Temperatur des Bades stieg zuletzt auf 310°. Im Kolben blieb etwas verkohlter Rückstand zurück.

Das Destillat wurde in 2%iger Natronlauge gelöst und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet. Es fiel nichts aus; deshalb wurde ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieben nur Spuren von Öl zurück.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, der braune Niederschlag abgesaugt. Die gefällte Substanz sinterte bei 80° zusammen und war bei 95° geschmolzen. Die Methylendioxy-phenyl-isocrotonsäure mußte demnach weitgehend zersetzt sein. Der Niederschlag wurde nicht weiter untersucht.

Methylendioxy-α-naphtol war nicht nachzuweisen.

F. γ-Phenylbuttersäurechlorid.

Reduktion der Phenyl-isocrotonsäure nach Paal.

$C_6H_5 . CH : CH . CH_2 . COOH + H_2 =$
$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$

8 g Phenylisocrotonsäure (dargestellt nach Fittig und Leoni[1]); das primär entstehende Gemisch von Phenylparakonsäure und Phenylisocrotonsäure wurde erst unter gewöhnlichem Druck auf 180° erhitzt, dann im Vakuum destilliert; das kristalline Destillat wurde auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkristallisiert, so entstand reine Phenylisocrotonsäure vom Schmelzpunkt 87°) und 5 g Kaliumkarbonat wurden in Wasser unter Erwärmen gelöst und die erkaltete Lösung in die Ente gefüllt. Ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes Kaliumsalz wurde mit 0,05 g kolloid. Palladium in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war außerordentlich lebhaft. — Nach beendeter Reduktion war in der Flüssigkeit noch etwas ungelöstes Kaliumsalz vorhanden. Ohne Rücksicht darauf wurde mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure wurde bald fest. Ein Teil der Säure wurde aus Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen schmolz die Phenylbuttersäure bei 52—53°, von 51° an sinterte sie zusammen. Fittig und Jayne geben als Schmelzpunkt der Säure 47,5°[2]), Fittig, Wolff und Shields 51,7°[3]) an. — Die Säure kristallisierte in schön ausgebildeten Rhomben.

Chlorierung der γ-Phenylbuttersäure; Destillation des γ-Phenylbuttersäurechlorids im Vakuum.

6 g Phenylbuttersäure wurden mit 4,3 g Phosphortrichlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt

1) A. 256, S. 64 (1889). 2) A. 216, S. 107 (1882).
3) A. 288, S. 204 (1895).

wurde mit trockenem Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein klares, fluoreszierendes Öl zurück, das im Vakuum überdestilliert wurde. Zunächst beobachtete ich eine Gasentwicklung, bei 115—125° $_{12\ mm}$ ging ein klares Öl über, das sich bald gelb färbte (1,3 g I. Fraktion). Zwischen 125 und 160° ging noch weiter klares, sich bald gelb färbendes Öl über (2,1 g II. Fraktion). — Der im Kolben noch vorhandene geringe Rückstand zersetzte sich.

Die I. Fraktion wurde noch einmal überdestilliert. Sie ging restlos zwischen 120 und 130° $_{20\ mm}$ über. Das Destillat war farblos.

Auch die II. Fraktion ging bei nochmaliger Destillation zum größten Teil unzersetzt und farblos über. Ich fing 2 Fraktionen auf: a) von 115—130° $_{13\ mm}$ und b) von 130 150° $_{13\ mm}$. Ganz gegen Ende der Destillation trat Zersetzung ein, im Kolben blieb ganz wenig brauner Rückstand. — Die zu allerletzt übergegangenen Anteile erstarrten kristallinisch. Die Kristalle wurden auf Ton abgepreßt. Sie schmolzen nach vorangehender Sinterung bei 52—53°; es war also Phenylbuttersäure.

Die Fraktion b) wurde mit 20 g 10%iger Sodalösung auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich eine trübe, rotbraune Lösung gebildet. Sie wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der ganz geringe rote Rückstand in Alkohol gelöst und zu dieser alkoholischen Lösung eine wässerige von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zugesetzt. — Nach mehrtägigem Stehen hatte sich kein Semikarbazon ausgeschieden.

Darstellung von γ-Phenylbuttersäureamid.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . NH_2$.

0,8 g Phenylbuttersäurechlorid (Siedepunkt 120—130° $_{20\ mm}$) wurden in 100 ccm trockenem Äther gelöst und in die Lösung

trockenes Ammoniak eingeleitet. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der hauptsächlich aus Salmiak bestand. Er wurde abfiltriert. Aus der ätherischen Lösung schied sich beim Absaugen des Lösungsmittels die Hauptmenge des Amids in Gestalt weißer, seideglänzender Schüppchen ab. Das Amid schmolz, einmal aus Äther umkristallisiert, bei 84—85°. Willgerodt und Merk[1]) geben als Schmelzpunkt des γ-Phenylbuttersäureamids 84,5° an.

G. Methylendioxy-dihydrozimtsäurechlorid; Methylendioxy-α-hydrindon; Amid und Anilid der β-Piperonylpropionsäure.

Reduktion der β-Piperonyl-acrylsäure nach Paal.

$$CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CH : CH . COOH + H_2 = CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2COOH.$$

Die Piperonyl-acrylsäure hatte ich zunächst nach Lorenz[2]) durch Kondensation von Piperonal und Natriumacetat mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt. Die Ausbeute, die ich erhielt, war aber sehr unbefriedigend. — Dann hatte ich, wie Perkin[3]), Piperonal und Essigester durch metallisches Natrium zu Piperonyl-acrylsäureester kondensiert. Den Ester versuchte ich dann nach Paal zu reduzieren. Die Reduktion machte aber unerwartete Schwierigkeiten. Trotzdem ich von Zeit zu Zeit neue Mengen von kolloid. Palladium zusetzte, blieb der Ester stets zum Teil ungesättigt.

Schließlich stellte ich die Piperonyl-acrylsäure in guter Ausbeute nach der Vorschrift von Knoevenagel[4]) dar; ich kondensierte Piperonal und Malonsäure durch Ammoniak.

---

1) J. pr. Ch. (2) 80, S. 197 (1909). 2) B. 13, S. 757 (1880).
3) Soc. 91, S. 1084 (1907). 4) B. 31, S. 2608 (1898).

Die Piperonyl-acrylsäure reduzierte ich anfänglich mit Natriumamalgam, die Reduktion nach Paal ist aber wegen der großen Zeitersparnis bei weitem vorzuziehen.

9,6 g Piperonyl-acrylsäure und 3,5 g Pottasche wurden mit 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in eine Ente eingefüllt, 0,05 g kolloid. Palladium zugesetzt und bis zur Sättigung in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt.

Nach beendeter Reduktion wurde die reduzierte Säure durch konz. Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Dann wurde vom mit ausgefallenen Palladium durch Umkristallisieren aus Ligroin getrennt. Schmelzpunkt der aus Ligroin umkristallisierten Piperonyl-propionsäure: 85—86°, von 84° an Sinterung.

Chlorierung der β-Piperonyl-propionsäure; Destillation des β-Piperonyl-propionsäurechlorids im Vakuum; Bildung von Methylendioxy-α-hydrindon.

(Formel S. 24.)

5,5 g Piperonylpropionsäure wurden mit 3 g Phosphortrichlorid umgesetzt. Es wurde genau wie bei der Darstellung des Tetrahydropiperinsäurechlorids verfahren.

Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb das Säurechlorid als hellgelbe Flüssigkeit zurück. Beim Erhitzen im Vakuum färbte sich das Öl dunkel, die Destillation verlief genau wie beim Chlorid der Tetrahydropiperinsäure. Zuletzt zersetzte sich der Rückstand im Kolben. Nach beendeter Destillation war Geruch nach Formaldehyd wahrzunehmen. Oberhalb $185°_{25\ mm}$ war ein erst farbloses, später gefärbtes Öl übergegangen. Das Öl wurde in der Vorlage fest. Es waren verschiedenartige Kristalle zu erkennen.

Aus der Vorlage kratzte ich 1,5 g feste Substanz her-

aus; der Rest wurde mit Alkohol herausgespült. — Zur alkoholischen Lösung des Destillationsproduktes setzte ich 1,5 g Semikarbazidchlorhydrat und 1,8 g Natriumacetat, in wenig Wasser gelöst, zu. Es schied sich 1,2 g weiße Substanz ab. — Der Körper fing gegen 210° an sich zu bräunen und schmolz bei 253° unter völliger Zersetzung. In Alkohol war er fast unlöslich. Das Semikarbazon wurde aus wenig Eisessig umkristallisiert. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Dann wurde der Körper verbrannt. Die Analyse zeigte aber, daß sich das Semikarbazon beim Umkristallisieren aus Eisessig weitgehend zersetzt hatte.

Deshalb verrieb ich beim nächsten Versuch das Destillat vom Piperonylpropionsäurechlorid zweimal mit Sodalösung, um übergegangene Säure zu entfernen. Die Sodalösung wurde abfiltriert, der Rückstand mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Aus dem Lösungsmittel schieden sich beim Abkühlen seideglänzende Blättchen aus, die bei 161—162° schmolzen. Das Methylendioxy-α-hydrindon schmilzt nach Perkin und Robinson[1]) bei 160°. Um die Identität meiner Substanz mit dem Methylendioxy-α-hydrindon sicher nachzuweisen, stellte ich das Benzalkondensationsprodukt dar. Dieser Körper ist von Perkin schon beschrieben worden.

Das Keton wurde in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd und einem Tropfen Natronlauge versetzt. — Nach längerem Stehen schied sich gelbes Benzal-methylendioxy-α-hydrindon aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 198°. Perkin gibt als Schmelzpunkt 200° an.

---

1) Soc. 91, S. 1084 ff. (1907).

Damit ist die Bildung von Methylendioxy-hydrindon bei der Destillation von Piperonylpropionsäurechlorid im Vakuum bewiesen.

Entsteht aus dem Chlorid der β-Piperonylpropionsäure schon auf dem Wasserbade Keton?

4,8 g Methylendioxy-dihydrozimtsäure und 2,6 g Phosphortrichlorid wurden 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich die phosphorige Säure gut abgesetzt. Das Säurechlorid wurde mit Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 30 g einer 10%igen Sodalösung 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war alles in Lösung gegangen. Die dunkelbraune Lösung wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Es blieb aber gar kein Rückstand. Infolgedessen konnte Keton auf dem Wasserbade nicht entstanden sein.

Destillation der β-Piperonylpropionsäure im Vakuum.

2 g Piperonylpropionsäure wurden im Vakuum destilliert. Ohne merkliche Zersetzung ging eine helle Flüssigkeit über, die sofort zu einem kristallinen, schwach gelblichen Körper erstarrte.

Um zu sehen, ob bei der Destillation Keton gebildet war, wurde eine Probe des Destillats in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. — Es schied sich kein Semikarbazon ab. — Demnach ist die Piperonylpropionsäure wie die Tetrahydropiperinsäure unzersetzt destillierbar.

Darstellung von Amid und Anilid der β-Piperonylpropionsäure.

5 g Piperonylpropionsäure wurden mit 2,8 g Phosphortrichlorid 3 Stunden lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Das gebildete Säurechlorid wurde mit trockenem Äther aufgenommen, die trübe Lösung bis zur Klärung stehen gelassen, dann vom Ungelösten abgegossen und in 2 Teile geteilt.

Amid.

$CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CO . NH_2$.

In die erste Portion der ätherischen Lösung wurde trockenes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildete sich ein dicker, weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Er wurde aus Wasser umkristallisiert. Reinausbeute 1,5 g.

0,1942 g Substanz gaben 0,4427 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$	gefunden
C 62,14	62,17
H 5,74	5,69

Das Amid der Piperonylpropionsäure bildet, aus Wasser umkristallisiert, ein lockeres, weißes Pulver. Es ist in Äther schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser und schmilzt bei 123,5°.

Anilid.

$CH_2 : O_2 : C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CO . NH . C_6H_5$.

Zur zweiten Hälfte der ätherischen Lösung des Piperonylpropionsäurechlorids setzte ich eine Lösung von 2,4 g Anilin in trockenem Äther zu. Unter heftiger Reaktion bildete sich ein weißer Niederschlag. Er wurde abgesaugt; aus der

ätherischen Mutterlauge erhielt ich beim Absaugen des Lösungsmittels noch etwas gelbes Produkt. Ich vereinigte dies mit dem Rückstand auf dem Filter und wusch zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser (um Anilin zu entfernen) dann mit reinem Wasser nach. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade wog das Rohprodukt 2,2 g. Ich kristallisierte es aus Ligroin um und trocknete es im Exsikkator.

0,1167 g Substanz gaben 0,3066 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N$		gefunden
C	71,35	71,65
H	5,62	5,69

Das Anilid der Piperonylpropionsäure, aus Ligroin umkristallisiert, bildet weiße, seideglänzende Nädelchen, die, exsikkatortrocken, bei 122—123° schmelzen. — Das Anilid ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in heißem Wasser und Ligroin, noch schwerer in Äther.

H. Dihydrozimtsäurechlorid.

Reduktion der Zimtsäure nach Paal.

14,8 g Zimtsäure und 6,9 g Pottasche wurden unter Erwärmen in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten in eine Ente gefüllt. Mit 0,05 g kolloid. Palladium wurde in der Wasserstoffatmosphäre bis zur Sättigung geschüttelt. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert. Die Dihydrozimtsäure fiel zuerst ölig aus, wurde aber beim Impfen fest. Um vom Palladium zu trennen, wurde aus Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen schmolz die Säure bei 47—49°.

Chlorierung der Dihydrozimtsäure; Destillation des Dihydrozimtsäurechlorids im Vakuum.

2,7 g im Exsikkator getrocknete Dihydrozimtsäure wurden mit 1,8 g Phosphortrichlorid 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde das gebildete Säurechlorid von der phosphorigen Säure abgegossen und im Vakuum überdestilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 110 und 115° $_{14\ mm}$ als klares, farbloses Öl über. Im Kolben blieb ein dunkler Rückstand.

Das gesamte Destillat wurde mit 30 g 10%iger Sodalösung 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich fast alles gelöst. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und zu dieser alkoholischen Lösung eine wässerige Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat zugesetzt. — Nach mehrtägigem Stehen hatte sich kein Semikarbazon abgeschieden, Keton war also bei der Destillation nicht entstanden.

Lebenslauf.

Am 31. Oktober 1890 wurde ich als Sohn des Fabrikbesitzers Christian Eberlein, evang. Konfession, zu Mühlhausen i. Thüringen geboren.

Von Ostern 1897 bis Ostern 1900 besuchte ich die Mittelschule, von Ostern 1900 bis Ostern 1909 die Oberrealschule meiner Vaterstadt. Auf der Oberrealschule wurde mein Interesse für die Naturwissenschaften besonders durch den anregenden Unterricht des verstorbenen Direktors Prof. Jahn und von Prof. Gunkel geweckt.

Nach bestandener Reifeprüfung studierte ich von Ostern bis Michaeli 1909 in Grenoble, von Michaeli 1909 bis Michaeli 1910 in München, seitdem in Göttingen Chemie.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

in Grenoble: Mirande, Recoura;

in München: v. Baeyer, Brunn, v. Heigel, K. A. Hofmann, v. d. Leyen, Muncker, Notthafft, Röntgen;

in Göttingen: Baumann, Borsche, Coehn, Fischer, Hatschek, Kötz, Madelung, Nachtweh, Peter, Pompeckj, Riecke, Sielisch, Tammann, Voit, Wallach, Zsigmondy.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.

Walther Eberlein.